# Elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern mit Molybdän als Wasserstoffüberträger.

von
Jakob Reich

---

München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

# Elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern mit Molybdän als Wasserstoffüberträger.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
**Doktors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

**Dipl. Ing. Jakob Reich**

aus Kirchheimbolanden

Referent: **Prof. Dr. W. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. G. Schultz**

---

München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der techn. Hochschule München ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn PROFESSOR DR. WILHELM MUTHMANN für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse aufrichtig danken. Insbesondere schulde ich meinem hochgeschätzten Lehrer Herrn PROFESSOR DR. HANS HOFER, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, tiefgefühltesten Dank.

# Einleitung.

Die elektrochemischen Prozesse der Oxydation und Reduktion, welche hauptsächlich auf organischem Gebiete eine wachsende Bedeutung erlangen, bedürfen zu ihrer Durchführung ganz bestimmte Potentiale, damit sie rationell verlaufen bezw. keine anderen als die gewünschten Reaktionsprodukte liefern. Nernst hat diese Anschauung schon im Jahre 1897 [1]) präcise ausgesprochen und Haber [2]) konnte bald darauf nachweisen, dass die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper bei verschiedenen Potentialen zu verschiedenen Produkten führt, sodaß sich bei bestimmten Elektrodenpotentialen auch einheitliche Produkte in glatter Ausbeute herstellen lassen. Eine weitere Arbeit dieser Art rührt von Dony-Hénault [3]) her, welche dartut, dass die elektrolytische Oxydation des Aethyl- und Methylalkohols zu Aldehyd mit theoretischer Ausbeute nur bei einem bestimmten Potential vor sich geht, während höheren Potentialen eine weitere Oxydation des Aldehyds zur Säure erfolgt. Coehn [4]) betonte ebenso die Wichtigkeit der Potentiale für die Herstellung bestimmter Produkte und verwertete diese Erfahrung bei seinen Oxydationsversuchen des Acetylens.

[1]) Ber. 30, 1547.
[2]) Z. f. Elektroch. 4, 506, 1898.
[3]) Z. f. El. 6. 533, 1900
[4]) Z. f. El. 7. 681, 1901

In praktischer Hinsicht ist es allerdings meist wenig günstig, mit solchen bestimmten Elektrodenpotentialen zu arbeiten, da dieselben in der Nähe der Oxydations- bezw. Reduktionspotentiale der betreffenden Substanz liegen, so daß die den Elektrolyten passierenden Ströme ausserordentlich klein sind. Die in der Zeiteinheit zu erhaltenden Produkte sind so geringfügig, daß nur durch Verwendung riesiger Apparate eine Produktion in technischem Maßstab möglich wäre. Die Technik hat daher bis jetzt auch nur von solchen Prozessen Anwendung gemacht, bei denen auf eine bestimmte Spannung weniger Wert gelegt werden mußte und die Entstehung der Produkte vielmehr durch Zusätze zum Elektrolyten oder durch das Elektrodenmaterial allein geändert werden kann.

Die vielen Untersuchungen auf diesem Gebiete haben gezeigt, daß auf den Verlauf der elektrolytischen Prozesse auch das Material der Elektroden und die Zusammensetzung des Elektrolyten selbst von großem Einfluß sind. Gerade bei der Reduktion von Nitrokörpern ließ sich der Vorgang in ganz bestimmter Weise durch den Zusatz verschiedener Metallsalze beeinflussen. Wie die Untersuchung von Chilesotti lehrte, sind es die durch Elektrolyse aus den Metallsalzen sich in fein verteilter Form abscheidenden Metalle, welche mit den Nitrokörpern reagieren und indem sie dabei wieder in Lösung gehen, zur Durchführung des Reduktionsprozesses auch kontinuierlich an der Elektrode zur Verfügung stehen. Das Wichtigste ist es aber, daß dadurch gerade die für die Bildung bestimmter Produkte eben notwendigen Elektrodenpotentiale aufrecht erhalten werden, auch bei sehr viel stärkeren Strömen; erfolgt doch die Abscheidung und Auflösung der Metalle, wenigstens theoretisch, bei demselben Potential und die dabei in Betracht kommende Reaktionsgeschwindigkeit ist

bekanntlich eine ausserordentlich große. Daher hat auch K. Brand [1]) durch Anwendung eines Zusatzes von Kupferchlorid die partielle Reduktion von Dinitrobenzol und den beiden Dinitrotoluolen zu den entsprechenden Monaminen mit sehr hohen Stromdichten: bis 5 Ampère pro 100 qcm durchführen können.

Eine Anzahl mehrwertiger Metalle geben in ihren Salzen ebenfalls Gelegenheit, eine ganze Stufenreihe von Potentialen herzustellen und zur chemischen Einwirkung auf andere Körper zu bringen. Solche Salze können je nach ihrer Oxydationsstufe als Sauerstoff- oder Wasserstoffüberträger dienen, indem sie durch den Strom in eine höhere bezw. niedere Oxydationsstufe verwandelt werden, die ihrerseits den zugesetzten Körper zu oxydieren bezw. zu reduzieren vermag.

Für die praktische Verwendung eines Überträgers ist es die erste Bedingung, daß die elektrochemische Reaktion, welcher er unterworfen werden soll, mit genügend großer Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, damit er auch nennenswerte Stromdichten anzuwenden erlaubt und andererseits muss er selbst wieder im Stande sein, rein chemisch die gewollte Reaktion mit genügender Geschwindigkeit zu bewerkstelligen. In den Vanadinverbindungen haben die Höchster Farbwerke [2]) geeignete Mittel erkannt, welche sowohl als Sauerstoff-, als auch als Wasserstoffüberträger dienen können. Diese Eigenschaft verdanken sie in erster Linie dem großen Potentialbereich, welcher durch die Salze des Vanadins von der 5- bis zur 2- wertigen Stufe hergestellt werden kann. Im hiesigen elektrochemischen Laboratorium hat F. Jacob [3]) Vanadinsalze verwendet, um eine partielle Reduktion von Polynitrokörpern

[1]) Ber. 38. 4006 u. Ber. 40, 3324
[2]) D. R. P. 172654 vom 2. Juli 1906
[3]) Dissertation, 1908

auszuführen und hat damit auch einen vollständigen Erfolg erzielt.

Ausser Vanadin besitzen noch eine Reihe anderer Metalle eine größere Reihe von Oxydationsstufen, die sich aus schon genanntem Grunde als Überträger für elektrolytische Oxydations- bezw. Reduktionsprozesse eignen sollten. Nach Messungen, die A. Chilesotti[1]) über das elektromotorische Verhalten der Molybdänlösungen bei verschiedenen Reduktionsstufen ausgeführt hat, kommt das Molybdän ganz besonders in Betracht. Der Spannungsunterschied zwischen den 6-wertigen und den 3-wertigen Molybdänverbindungen beträgt etwa 0,8 Volt, so daß von etwa — 0,9 Volt bis 0,1 Volt absoluter Zählung eine Reihe von Potentialen sich ergiebt, die gerade für elektrolytische Reduktionsversuche von Nitrokörpern sehr geeignet erscheinen. Es lässt sich erwarten, daß das Molybdän wie das Vanadin sich vornehmlich zur partiellen Reduktion von Polynitrokörpern verwenden lassen müßte, wobei es ausserdem den Vorzug hätte, sehr viel billiger als das Vanadin zu sein. Die Untersuchung über das Verhalten von Molybdänverbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern wurde mir übertragen.

In erster Linie führte ich eine Anzahl von Messungen aus, welche die Bestimmung der zur Reduktion nötigen Potentiale einer schwefelsauren Molybdänsäurelösung betrafen. Diese Bestimmungen waren nötig, da Chilesotti Messungen nur in salzsaurer Lösung vorgenommen hatte. Chilesotti hatte gefunden, daß die Potentiale mit der Konzentration der Salzsäure sich ändern. In 9n Salzsäure beträgt das Potential der Molybdänsäure — 0,748 Volt gegenüber der Wasserstoffelektrode, das Potential der vollständig reduzierten Lösung etwa —0,123 Volt. In 4n Salzsäure sind die entsprechenden

[1]) Z. f. El. 12. 173, 1906

Werte bei — 0,523 Volt und + 0,122 Volt; bei noch geringerer Konzentration der Salzsäure war ein weiterer Anstieg zu beobachten, so daß das Endpotential der reduzierten Lösung + 0,177 Volt beträgt.

Ausserdem versuchte ich die Reduktionsspannung in schwefelsaurer Lösung zu bestimmen. F. Jacob hat in seiner Dissertation diese Grösse folgendermassen erklärt: „Die eigentliche Reduktionsspannung ist selbstverständlich identisch mit dem Werte des Eigenpotentials. Wenn daher eine von aussen angelegte Spannung diesen Wert überschritten hat, muß sofort eine Elektrolyse einsetzen. Aber dadurch bildet sich eine gewisse Menge der niederen Oxydationsstufe. Da das Eigenpotential durch das Verhältnis der niederen zur höheren Oxydationsstufe bedingt ist, ruft anfangs, trotzdem die Aenderung mit dem Logarithmus erfolgt, schon ein ganz kleiner Konzentrationsbetrag der niederen Stufe ein sehr bedeutendes Anwachsen des Eigenpotentials der Lösung hervor. Zur Ueberwindung dieses vergrösserten Potentials muß auch die von aussen angelegte Spannung in gleichem Masse gesteigert werden. Durch die Elektrolyse wird aber von neuem Vanadin reduziert und dadurch wächst seinerseits wieder das Eigenpotential und damit auch die zur Elektrolyse nötige äussere Spannung. Dieser Umstand, bei dem die äussere Spannung immer wieder durch das Eigenpotential paralysiert wird und somit nicht zu einer beträchtlichen Vergrösserung des durch den Elektrolyten gehenden Stromes dienen kann, geht solange weiter, bis das Gebiet erreicht ist, in dem eine weitere Vermehrung der niederen Oxydationsstufe nur noch ein mäßiges Ansteigen des Potentials hervorruft. Eine Erhöhung der Spannung hat jetzt auch eine Erhöhung der Stromstärke zur Folge. Wenn wir also bei stetig steigender Spannung die Strom-Spannungskurve auf-

nehmen, werden wir hier eine Unstetigkeit finden und die entsprechende Spannung ist es, die als Reduktionsspannung bezeichnet werden soll. Sie zeigt also an, daß von diesem Werte an eine stärkere Elektrolyse vor sich geht." Auch bei meinen Messungen ließ sich ein solcher Knickpunkt erhalten, der bei etwa demselben Werte lag wie der des 4-wertigen Vanadins. Es war daher im Vorherein ein dem Vanadin ähnliches Verhalten bei der Reduktion von Nitrokörpern wahrscheinlich.

Es kann schon jetzt bemerkt werden, daß die auf das Molybdän gesetzten Hoffnungen sich nur zum geringen Teil erfüllten. Bei den vielen stets variirten Versuchen, um Dinitrokörper unter Mitwirkung von Molybdänlösung zu Nitramin zu reduzieren, zeigte es sich, daß allerdings das letztere entsteht, aber stets in geringer Ausbeute neben grösseren Mengen des Diamins. Die gleichzeitig ausgeführten Messungen ergaben, dass die Potentiale während der Reduktion wenig konstant waren und in unkontrollierbarer Weise schwankten. Die unübersichtlichen Verhältnisse, welche die Anwendung des Dinitrokörpers mit sich bringt, veranlaßten mich bald, die Untersuchung auch auf die Mononitrokörper auszudehnen, um festzustellen, in welcher Weise das Molybdän bei der Aufgabe, den elektrolytischen Wasserstoff den zu reduzierenden Körpern zu übertragen, wirkt.

Die meisten der Versuche wurden in schwefelsaurer Lösung durchgeführt, nur einige in salzsaurer Lösung. Als Elektrodenmaterialien wurden bei den verschiedenen Untersuchungen verschiedene Metalle verwendet. Blei, mit welchem nur wenige Versuche ausgeführt wurden, erwies sich als total ungeeignet. Auch das Platin ergab nur teilweise günstige Resultate. Am besten bewährte sich das Kupfer als Elektrodenmaterial, wie das auch schon Jacob beim Vanadin festgestellt hat.

So wurde bei der Reduktion von Nitrobenzol in schwefelsaurer Lösung mit einer Kupferkathode in fast glatter Ausbeute Anilin erhalten. Beim Nitrotoluol wurden etwas geringere Ausbeuten erzielt und es war gleichgültig ob Platin oder Kupfer als Kathode diente. Diese Versuche lassen ohne weiteres erkennen, daß das Molybdän sich wie Zusätze von Kupfersulfat, Kupferchlorid, Zinnchlorür etc., welche direkt die Bildung der Aminstufe bewirken, verhält. Bei weiteren einfachen Nitrokörpern war diese günstige Mitwirkung des Molybdäns nicht mehr in gleichem Grade zu beobachten. Die Bildung des Amidokörpers trat sehr in den Hintergrund gegenüber der von Amidophenolen, die in schwefelsaurer Lösung bekanntlich ohne Gegenwart des Ueberträgers die normalen Reduktionsprodukte bilden. Bei den Dinitrokörpern bewährt sich das Molybdän bezüglich der Bildung der Diamine ausgezeichnet, nur die partielle Reduktion, die eigentlich die wertvollere wäre, läßt sich im Gegensatz zum Vanadin nicht durchführen.

Noch auf einen Umstand muß hingewiesen werden, der bei manchen Reduktionsversuchen schlechte Resultate bewirkte. Es bedeckte sich nämlich öfters die Kathode mit einem unlöslichen schwarzen Molybdänoxyd, welches als Diaphragma wirkend, die weitere Reduktion beeinträchtigt bezw. direkt unmöglich macht. In diesem Fall entweicht der elektrolytische Wasserstoff an der Kathode ohne auf das Molybdän, oder den organischen Körper einwirken zu können. Entfernte man das sich an der Elektrode ansetzende Oxyd immer wieder durch Abbürsten, so wurden sofort die Resultate besser. Möglich ist auch, daß der Zustand des Molybdäns in der Lösung nicht günstig für das Konstanthalten der Potentiale ist. Es kann als sicher angenommen werden, daß in diesen Lösungen nur eine geringe Konzentration an Molybdänionen vorhanden ist,

da in der schwefelsauren Lösung der Hauptsache nach komplexe Verbindungen vorliegen. Infolge der geringen Ionenkonzentration wirkt der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff nur langsam auf die Molybdänlösung ein, sodaß sich an verschiedenen Stellen derselben verschiedene Potentiale ausbilden, die auch durch energisches Rühren nur schwer ausgeglichen werden. Es lag der Gedanke nahe, an Stelle der Schwefelsäure Salzsäure zur Lösung der Molybdänsäure zu verwenden, und die Reduktion in dieser salzsauren Lösung auszuführen. Zwar enthalten die salzsauren Lösungen nach Chilesotti ebenfalls komplexe Verbindungen; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die Konzentration an Molybdänionen größer sein wird, als in der schwefelsauren Lösung. Die Abscheidung von blauen oder schwarzen Molybdänoxyden war hier nicht zu konstatieren. Überraschender Weise zeigte sich bei Benützung von Kupferkathoden bei der elektrolytischen Reduktion des Dinitrotoluols 1, 2, 4, eine glatte Nitraminbildung. Doch kommt dieser Erfolg nur zum Teil dem Molybdän zu, da das gleiche Resultat auch mit dem Dinitrokörper unter denselben Bedingungen, nur ohne Molybdän, sich erhalten ließ.

Es läßt sich nur schwer ein Grund angeben, für die so ausserordentlich ungleichmäßige Wirkung des Molybdäns als Wasserstoffüberträger. Um eventl. einen weiteren Einblick in die Vorgänge bei der Reduktion der Molybdänsäurelösungen zu gewinnen, führte ich zum Schluß eine Anzahl von Potentialmessungen aus, die im Verlauf von Reduktionsprozessen in schwefelsaurer sowie salzsaurer Lösung auftreten, ausserdem bestimmte ich die Stromausbeuten. Sie zeigten, daß bei der elektrolytischen Reduktion der Molybdänsäure sehr wenig konstante Werte zu erhalten sind und daß besonders am Platin die Bildung des blauen bezw. schwarzen Mo-

lybdänoxydes erfolgt, welche in der Tat der weiteren Reduktion sehr hinderlich ist. Bei diesen Versuchen zeigte sich die merkwürdige, auch bei den elektrolytischen Reduktionen bei Gegenwart von Nitrokörpern beobachtete Erscheinung, daß am Platin bei Anwesenheit von Alkohol zuerst die blaue Reduktionsstufe des Molybdäns entsteht, bei Abwesenheit von Alkohol aber sofort Grünfärbung auftritt.

# Experimenteller Teil.

Zu den Potentialmessungen, die ich zuerst ausführte und die sich auf Molybdänsäurelösungen verschiedenen Gehaltes in Berührung mit einer Anzahl von Metallen, bezieben, wurde die Poggendorff-Ostwald'sche Kompensationsmethode in Anwendung gebracht, wobei als Nullinstrument das Ostwald'sche Kapillarelektrometer und als Bezugselektrode die Merkurosulfatelektrode diente. Da die Potentiale alle auf Wasserstoff = 0 bezogen werden sollten, so wurde bei der Berechnung das Potential der Quecksilbersulfatelelektrode als — 0,69 Volt angenommen. Dieser Wert wurde auch bei einer direkten Bestimmung mit einer Normalwasserstoffelektrode gefunden.

Zur Ausführung der Messung wurden 2 Gramm Merck'sche Molybdänsäure durch Erwärmen mit Ammoniak in Lösung gebracht, also zunächst das Ammoniaksalz hergestellt, dies dann mit Schwefelsäure bekannten Gehaltes versetzt und auf 100 ccm mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung brachte ich eine genügende Menge in ein Ostwald-Luther'sches Halbelement und kombinierte dasselbe mit der obenbeschriebenen Merkurosulfatelelektrode.

Um mich zunächst über das Potential der Molybdänsäurelösung zu orientieren, wurde als Elektrode ein blankes bezw. platiniertes Platinblech in die Lösung getaucht. Dabei erhielt ich am blanken Metall bei einer Schwefelsäurekonzentration von 9,5 Gramm pro 100 ccm den Wert — 0,76 Volt, mit einer Lösung, deren Schwefelsäuregehalt nicht genau bekannt war, einen Wert — 0,82 Volt. Am platinierten Platin war der Wert — 0,91 Volt, ein anderes Mal — 0,72 Volt. Es drücken diese Werte jedenfalls nicht den genauen Potentialsprung Platin / Molybdänlösung aus; sie kommen

demselben aber ziemlich nahe und sind auch im Verhältnis zu den Chilesottischen Zahlen, die dieser in salzsaurer Lösung erhielt: in 9n Salzsäure — 1,019 Volt, in 4n Salzsäure — 0,79 Volt als brauchbar anzusehen, können mir also als Anhaltspunkt für meine praktischen Reduktionen dienen. Die schwankenden Werte, welche am platinierten Platin erhalten wurden, rühren wohl davon her, daß die Sauerstoffbeladung nicht immer die gleiche war.

Ausserdem versuchte ich auch das Potential einer nahezu völlig reduzierten Molybdänlösung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke elektrolysierte ich einfach ca. 100 ccm oben beschriebener Lösung in einem Becherglase zwischen zwei Platinelektroden mit etwa $D_{100} = 0{,}5$ Ampère solange bis die Lösung die bekannte olivgrüne Färbung angenommen hatte. Es war mir nicht darum zu tun, die tiefstmögliche Oxydationsstufe zu erhalten, da dieselbe an der Luft sehr unbeständig ist, und bald in die dreiwertige Sesquioxydstufe übergeht. Sie kam für meine Zwecke auch nicht in Betracht, weil solch hohe Potentiale gar nicht nötig sind. Mit der so hergestellten Lösung führte ich dann die Messung aus und fand dabei den Wert — 0,03 Volt am platinierten Platin. Es besteht also ein großes Intervall zwischen dem Potential der Molybdänsäure und der letzten Reduktionsstufe. Den Potentialverlauf der einzelnen Zwischenstufen während der Reaktion selbst bestimmte ich zu Anfang nicht eigens, da es mir nur darauf ankam das Potentialbereich für die elektrolytischen Reduktionszwecke kennen zu lernen. Aus diesen Messungen kann aber der Schluß gezogen werden, daß die bei Anwendung von Molybdän erreichbaren Potentiale besonders günstig für den beabsichtigten Zweck sein müssen, weil bei der Reduktion von Polynitroverbindungen hohe Potentiale nicht vorteilhaft sind.

Da ich außer Platin, auch Blei und Kupfer bei meinen späteren Reduktionen verwenden wollte, nahm ich solche Messungen an diesen Metallen ebenfalls vor. Daß sich dabei keine Molybdänpotentiale erhalten lassen, war von vornherein klar, da dieselben in der säurehaltigen Flüssigkeit sich teilweise lösen und dabei auf die Molybdänsäurelösung reduzirend einwirken.

Beim Eintauchen des Bleies in die wie oben hergestellte Molybdänlösung setzte sich bald ein blauer Beschlag auf diesem ab, der sich während der Dauer der Messung immer mehr verstärkte. Das Blei reagiert also selbst bei Gegenwart von Schwefelsäure mit der Molybdänsäure unter Bildung des dem 5 — wertigen Molybdän entsprechenden blauen Oxydes. Die Messungen ergaben die folgenden Potentialwerte:

| ca 4 gr. $H_2SO_4$ pro 100 ccm | | 9,5 gr. $H_2SO_4$ pro 100 ccm | |
|---|---|---|---|
| Sofort nach dem Eintauchen | — 0,09 V. | Sofort nach dem Eintauchen | ± 0,00 V. |
| Nach 2 Min. | — 0,36 „ | 2 Min. | — 0,14 „ |
| 4 „ | — 0,44 „ | 8 „ | — 0,32 „ |
| 8 „ | — 0,47 „ | 15 „ | — 0,40 „ |
| 15 „ | — 0,49 „ | 20 „ | — 0,42 „ |
| 18 „ | — 0,50 „ | 25 „ | — 0,43 „ |
| 23 „ | — 0,51 „ | 30 „ | — 0,44 „ |
| 30 „ | — 0,51 „ | 35 „ | — 0,45 „ |
| 35 „ | — 0,51 „ | 45 „ | — 0,46 „ |
| 40 „ | — 0,51 „ | 60 „ | — 0,47 „ |
| 45 „ | — 0,52 „ | 75 „ | — 0,48 „ |
| 65 „ | — 0,52 „ | 90 „ | — 0,48 „ |
| 70 „ | — 0,52 „ | | |
| 75 „ | — 0,53 „ | | |
| 90 „ | — 0,53 „ | | |

23 gr. $H_2 SO_4$ pro 100 ccm

| | |
|---|---|
| | ± 0,00 V. |
| 3 Min. | — 0,22 „ |
| 30 „ | — 0,24 „ |
| | — 0,23 „ |
| | — 0,22 „ |
| | — 0,21 „ |
| | — 0,20 „ |
| | — 0,18 „ |
| über Nacht | — 0,16 „ |

Die Versuche wurden stets solange fortgesetzt bis ein Potentialanstieg nicht mehr eintrat. Es erscheint sehr auffallend, daß die Endwerte nicht stets die gleichen sind. In der an Schwefelsäure ärmsten Lösung sinkt das Potential regelmäßig und erreicht seinen tiefsten Stand bei — 0,53 Volt. Aehnlich verhält sich auch eine Lösung, die etwa die doppelte Schwefelsäuremenge enthält, doch wird nur ein Potential von — 0,48 Volt erreicht. Ganz anders sind die Erscheinungen bei einer Lösung mit größerem Schwefelsäuregehalt. Hier sinkt das Potential zuerst auf — 0,24 Volt, um dann wieder langsam anzusteigen. Mit der Molybdänkonzentration hängt dieses Verhalten nicht zusammen, da dieselbe in allen Fällen die gleiche war. Die Anfangspotentiale beweisen, daß wir es mit einem Bleipotential wenigstens annähernd, zu tun haben. Mit dem Auftreten des Beschlages und mit dem Wachsen der Dichte desselben wurde dem Blei die Möglichkeit, sich zu lösen, schließlich gänzlich genommen, es wurde sozusagen passiv und mithin dem Platin ähnlich, d. h. die Potentiale nähern sich den wirklichen Molybdänpotentialen, die etwas höher liegen als das Potential der Molybdänsäure selbst und wohl niedrigeren Oxydationsstufen des Molybdäns zukommen. Bei Versuch 3 findet, wie schon gesagt eine Umkehr des Potentials statt. Das rührt von

der hohen Schwefelsäurekonzentration her, wodurch über Nacht der auf dem Bleiblech sitzende Beschlag wieder teilweise gelöst wurde, so daß eine weitere Reduktion von Molybdänsäure zu den ein höheres Potential besitzenden Stufen eintreten konnte.

Beim Kupfer sind die Erscheinungen ganz anders. Vom Moment des Eintauchens ab bis zum Schluß der Messung blieb das Metall blank. Es löste sich teilweise auf unter Bildung einer Lösung, die in Schlieren von der Elektrode herabsank. Das Potential, das gemessen wurde, stellte sich infolgedessen auch rasch ein und kam dem Molybdänwert gar nicht nahe, sondern war ein reines Kupferpotential.

| 4 gr. Schwefelsäure pro 100 ccm | | 9,5 gr. Schwefelsäure pro 100 ccm | |
|---|---|---|---|
| Sofort nach dem Eintauchen | — 0,28 V. | sofort nach dem Eintauchen | — 0,28 V. |
| 2 Minuten | — 0,29 „ | 2 Minuten | — 0,27 „ |
| 4 „ | — 0,29 „ | 15 „ | — 0,27 „ |
| 8 „ | — 0,29 „ | 30 „ | — 0,27 „ |
| 15 „ | — 0,29 „ | 40 „ | — 0,27 „ |
| 23 „ | — 0,29 „ | | |

Wie in der Einleitung angegeben, ist außer der Kenntnis der Potentiale auch noch die der sogen. Reduktionsspannung von einiger Bedeutung für die Beurteilung, ob das Molybdän sich für Uebertragungsreaktionen verwerten läßt. Die Reduktionsspannung wurde in derselben Weise gemessen wie die Zersetzungsspannungen nach der Methode von Nernst-Glaser, bei der bekanntlich als Kathode das betreffende Metall, an dem die Spannung gemessen werden soll, in Form einer Spitze und als Anode ein möglichst großes, sauerstoffbeladenes, platiniertes Platinblech verwendet wird.

Ich verwendete für meine Zwecke als kathodische Spitze Platin und benützte als Zersetzungsgefäß

zwei, durch ein gerades, ziemlich enges Rohr, verbundene U-förmige Röhren. Die Diffusion der Flüssigkeit in beiden U-Röhren konnte noch durch einen Hahn verhindert werden. Bei meinen Messungen hielt ich den Hahn stets verschlossen, wodurch der Widerstand im Gefäß vergrößert, aber der Durchgang des Stromes immer noch möglich war und kam schließlich durch diese Art der Anordnung der Apparatur zu brauchbaren Resultaten. In das Meßgefäß wurden analog den anderen Messungen Lösungen gefüllt mit 2% Molybdänsäure und wechselnder Menge an Schwefelsäure. Die variablen Spannungen wurden einem Gefällsdraht von 100 cm Länge, an dem eine Bleiakkumulatorenzelle angeschlossen war, entnommen. Bei der Messung einer Molybdänlösung mit 9,5 gr. Schwefelsäure auf 100 ccm erhielt ich die folgenden Ausschläge (s. am Ende Kurve I).

Galvanometerempfindlichkeit: $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ A.

| cm auf dem Gefällsdraht | Skalenteile | |
|---|---|---|
| 15 | 3,0 | |
| 16 | 4,2 | |
| 17 | 5,6 | |
| 18 | 7,5 | |
| 19 | 7,1 | |
| 20 | 7,5 | |
| 21 | 8,0 | |
| 22 | 8,5 | |
| 23 | 10,5 | K |
| 24 | 15,2 | |
| 25 | 28,6 | |
| 26 | 69,9 | |

Auf der Abscisse sind die Teilstriche des Gefällsdrahtes in cm, die den zugeschalteten Spannungen proportional sind, aufgetragen; auf der Ordinate die Galvanometerausschläge aufgezeichnet. Ein scharfer Knickpunkt tritt allerdings nicht auf, wie

schon in der Einleitung angeführt wurde, man kann ihn aber mit genügender Genauigkeit bei Teilstrich 24 annehmen. Das Potential bei diesem Punkte bestimmte ich nach der Poggendorff-Ostwaldschen Kompensationsmethode zu — 0,49 Volt gegen Wasserstoff. Der Knickpunkt wurde in seiner Lage nicht wesentlich verändert, wenn die Lösung einen Gehalt von 23 gr. Schwefelsäure besaß, nur ist die Kurve weniger steil, der Knickpunkt mithin auch weniger scharf. (s. Kurve 2).

Galvanometerempfindlichkeit pro Skalenteil $6{,}5 \times 10^{-5}$ Ampère.

| cm a. d. Gefällsdraht | Skalenteile | |
|---|---|---|
| 10 | 0,6 | |
| 11 | 1,2 | |
| 12 | 1,6 | |
| 13 | 2,3 | |
| 14 | 3,0 | |
| 15 | 3,5 | |
| 16 | 4,4 | |
| 17 | 5,5 | |
| 18 | 6,5 | |
| 19 | 7,6 | |
| 20 | 8,7 | |
| 21 | 10,6 | |
| 22 | 11,6 | |
| 23 | 13,3 | |
| 24 | 14,0 | K |
| 25 | 18,0 | |
| 26 | 27,0 | |
| 27 | 40,0 | |
| 28 | 55,8 | |

Bei derselben Messung suchte ich noch nach einem weiteren solchen Knickpunkt, konnte aber nur noch den Wasserstoffentwicklungspunkt bei 0,06 Volt feststellen, wie das Kurve 3 zeigt.

| cm a. d. Gefällsdraht | Skalenteile | |
|---|---|---|
| 40 | 4,2 | |
| 41 | 4,5 | |
| 42 | 4,6 | |
| 43 | 4,6 | |
| 44 | 4,5 | |
| 45 | 4,0 | |
| 46 | 4,0 | |
| 47 | 4,0 | |
| 48 | 4,0 | |
| 49 | 4,0 | |
| 50 | 4,0 | |
| 51 | 4,1 | |
| 52 | 4,0 | |
| 53 | 4,3 | |
| 54 | 5,1 | |
| 55 | 6,2 | |
| 56 | 8,0 | K |
| 57 | 10,3 | |
| 58 | 14,0 | |
| 59 | 17,2 | |
| 60 | 21,0 | |
| 61 | 26,0 | |
| 62 | 28,0 | |
| 63 | 30,0 | |

Eine andere Messung, bei der die Lösung 11 gr. Schwefelsäure auf 100 ccm enthielt, ergab eine geringe Verschiebung des Knickpunktes. Das Potential bei diesem Punkte wurde zu —0,44 Volt bestimmt. (Kurve 4)

Galvanometerempfindlichkeit 6,5 . $10^{-5}$ Amp.

| cm a. d. Gefällsdraht | Skalenteile |
|---|---|
| 10 | 1,3 |
| 11 | 1,5 |
| 12 | 2,2 |
| 13 | 3,2 |

| | | |
|---|---|---|
| 14 | 3,9 | |
| 15 | 4,6 | |
| 16 | 5,4 | |
| 17 | 6,2 | |
| 18 | 7,0 | |
| 19 | 8,2 | |
| 20 | 8,2 | |
| 21 | 9,9 | K |
| 22 | 17,0 | |
| 23 | 21,4 | |
| 24 | 28,2 | |
| 25 | 35,0 | |
| 26 | 40,5 | |
| 27 | 47,8 | |

Diese Verzögerung in dem Auftreten des Knickpunktes erklärt sich dadurch, daß nicht an allen Stellen der Lösung die Säurekonzentration die gleiche war, da ja auch nicht während der Messung eine Durchmischung der Flüssigkeit vorgenommen wurde.

Es war nun von Interesse, zu wissen, ob bei diesem gemessenen Potential auch wirklich die Reduktion von Molybdänsäure erfolgt. Ich verwendete zu diesem Versuch einen Glascylinder von ungefähr 250 ccm Inhalt, welcher mit einer Molybdänsäurelösung gefüllt war, die 2 gr. Molybdänsäure und 11 gr. Schwefelsäure auf 100 ccm enthielt. In diese Lösung tauchte ein Platindrahtnetz von ca. 100 qcm Oberfläche. Um das kathodische Potential von —0,49 Volt zu erhalten, war eine Stromstärke von 0,005 Ampère erforderlich. Nachdem der Strom den Elektrolyten einige Zeit passiert hatte, zeigte sich auf der Elektrode ein dünner, blauer Beschlag von Molybdänpentoxyd, ebenso war die Lösung schwach bläulich gefärbt. Eine Reduktion trat also in der Tat bei dem gemessenen Potential ein. Bemerkenswert ist aber, daß bei

solch niedriger Stromdichte am Platin die blaue Farbe des 5-wertigen Molybdäns auftritt, während ich das bei Versuchen mit höherer Stromdichte an diesem Metall nie beobachtete.

## Versuche in schwefelsaurer Lösung. Reduktion von Mononitrokörpern.

Zu allen Versuchen, auch zu denen in salzsaurer Lösung, wurde durchweg die im Folgenden beschriebene Apparatur verwendet. Das Elektrolysiergefäß war ein Porzellanbecher von 9 cm Durchmesser und 15 cm Höhe und faßte bequem 400 ccm Lösung. Derselbe wurde als Kathodenraum verwendet. Die Anode aus Blei, an einem starken Messingstab angelötet, befand sich in einer Pukallschen Tonzelle, mit der sie mit Hilfe eines Gummipfropfens, durch dessen mittlere Bohrung der Messingstab führte, festverbunden war. Nach oben an ein Rührwerk angeschlossen, sollte die Tonzelle auf diese Weise einen besonderen Rührer ersetzen. Eine zweite kleinere Bohrung in dem Gummipfropfen hatte den Zweck, die an der Anode entwickelten Gase entweichen zu lassen. Nur bei einigen Versuchen wandte ich die geschilderte Art der Rührung an. Sie mußte bald durch eine andere Vorrichtung, bestehend aus einem Glasrührer, ersetzt werden, da sich für die Reduktionen eine gute Durchmischung der Kathodenflüssigkeit als unbedingt notwendig erwies.

Die Messung des kathodischen Potentials während der Elektrolyse geschah auch hier nach der Poggendorff-Ostwaldschen Kompensationsmethode, wobei ich als Bezugselektrode wieder die schon beschriebene Merkurosulfatelektrode benützte, deren Potential = — 0,69 Volt gegen Wasserstoff = 0 gemessen, beträgt. Die Verbindung zwischen dem

Elektrolysiergefäß und der Merkurosulfatelektrode war folgendermassen hergestellt:

Für diesen Zweck wurde eigens ein T-förmiges Rohr angefertigt, dessen beide Enden rechtwinklig gebogen und zu Spitzen ausgezogen waren. Der eine Schenkel tauchte gleichzeitig mit dem der Merkurosulfatelektrode in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Becherglas. Der andere, sehr spitzausgezogene Schenkel führte in das Elektrolysiergefäß und wurde der Elektrode, die meistens aus einem Netz bestand, möglichst nahe gebracht, um keine Potentialsteigerung durch einen zwischen der Spitze des Verbindungsrohres und der Elektrode auftretenden Flüssigkeitswiderstand zu erhalten. An dem freien Schenkel des T-Rohres war ein Gummischlauch angeschlossen, durch den das Heberrohr voll Flüssigkeit gesaugt werden konnte. Damit letztere nicht wieder ausfließt, wurde der Gummischlauch durch einen Quetschhahn abgeschlossen. Um nun die Diffusion zwischen den in beiden letztgenannten Gefässen stehenden Flüssigkeiten zu verringern, war noch an jedem Schenkel des T-Rohres ein Glashahn angebracht, der stets verschlossen gehalten werden mußte. Vielfach zog ich das Heberrohr, wenn nicht gemessen wurde, ganz heraus.

## 1. Reduktion von p- Nitrotoluol.

Kathodenflüssigkeit: 8 gr. Molybdänsäure wurden durch die nötige Menge Ammoniak in Lösung gebracht, 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 200 ccm Alkohol zugegeben und dann auf 400 ccm mit Wasser aufgefüllt. Die Elektrode war ein Platindrahtnetz von ca. 2 qdm Oberfläche. Die Stromstärke betrug 1 Ampère, also war $D_{100} = 0{,}5$ Ampère. Die Temperatur wurde auf 40° gehalten.

Bei allen Versuchen wurde die Molybdänlösung mit der angegebenen Stromdichte bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Erzielung eines möglichst hohen kathodischen Potentials vorreduziert. Man hatte dabei die Absicht, zu beobachten, wie sich das Potential bei Zugabe des Nitrokörpers verhält und womöglich einen Punkt festzustellen, mit Hilfe dessen man die bei den praktischen Reduktionsversuchen auftretenden Potentiale zu erklären vermag.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, überraschte nun hier gleich das Auftreten einer Blaufärbung, derjenigen des 5-wertigen Molybdäns. Ich habe diese Färbung am Platin, wenigstens bei höheren Stromdichten, bei folgenden Versuchen nie mehr beobachtet. Daß diese Farbe überhaupt auftrat, veranlaßte einzig und allein der Alkohol. Die Farbe blieb auch bestehen als der Nitrokörper zur Lösung zugegeben wurde und schlug erst um, zunächst in grünlich, dann allmählich in rotbraun, als die Reduktion des Nitrokörpers bald beendet war. Daß aber bis zu dem Zeitpunkt nur Molybdänpentoxyd in Lösung war, ist ausgeschlossen. Das beweist namentlich das Eigenpotential der reduzierten Molybdänlösung. Vielmehr war der grössere Teil der Molybdänsäure bis zu der für die Reduktion benötigten niederen Stufe reduziert und der kleinere Teil des anfangs unter Wirkung des Alkohols ausgeschiedenen Pentoxydes, dessen Farbe sehr intensiv ist, war in der Lösung suspendiert und verursachte so das Weiterbestehen der blauen Farbe. Ein Beweis für diese Annahme ist, daß sich das Pentoxyd am Schluß des Prozesses als Bodensatz vorfand.

Nach vollzogener Reduktion der Lösung bis zum Potential + 0,32 Volt an der stromdurchflossenen Kathode wurde auf ca. 40 ° erhitzt und, ohne den Strom zu unterbrechen, 20 gr. Nitrotoluol zugegeben. Eine Aenderung des obigen Potentials

trat hiebei merkwürdiger Weise nicht ein, es hielt sich vielmehr während der Reduktion noch einige Zeit konstant und stieg nach 3 Stunden bis auf + 0,41 Volt an. Als am nächsten Tag die Elektrolyse fortgesetzt wurde, war das Potential anfangs ziemlich niedrig + 0,07 Volt im Gegensatz zum Beginn des Reduktionsprozesses, hielt sich aber nicht lange auf dieser Höhe, sondern stieg bald wieder auf ungefähr den gleichen Wert wie am Tage vorher. Von hier ab hielten sich die Potentiale unter gelegentlichen Schwankungen etwa in dieser erreichten Höhe. Während der zweiten Hälfte der Elektrolyse waren die Erscheinungen analoge. Hier maß ich auch das Potential ohne Stromdurchgang; es betrug — 0,49 Volt und fällt wohl mit dem Eigenpotential des Nitrokörpers zusammen. Die Messungen des Eigenpotentials wurden gegen das Ende der Reduktion noch öfters ausgeführt. Die Werte stiegen entsprechend der Abnahme der Konzentration des Nitrotoluols allmählich an und erreichten am Schluß das Wasserstoffpotential.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,32 | Potential der |
| 1 St. — | + 0,32 | Molybdänlös. |
| 1 „ 45 | + 0,39 | Lösung blau |
| 3 „ — | + 0,41 | |
| | + 0,22 | |
| 3 „ 30 | + 0,07 | |
| 3 „ 55 | + 0,12 | |
| 4 „ 50 | + 0,16 | Lösung blau |
| 8 „ 05 | + 0,28 | |
| 9 „ 30 | + 0,28 | Prozess unterbr. |
| 11 „ 15 | + 0,18 | — 0,49 |
| 12 „ 50 | + 0,28 | |
| 15 „ 35 | + 0,32 | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 St. | 35 | + 0,22 | Lösg. rotbraun |
| 16 „ | 50 | + 0,18 | |
| 19 „ | 45 | + 0,24 | — 0,13 |
| 20 „ | 45 | + 0,28 | — 0,11 |
| 22 „ | — | + 0,29 | — 0,03 |
| 23 „ | — | + 0,26 | — 0,01 Schluß |

Nach beendigter Elektrolyse wurde der Inhalt der Porzellanzelle von dem Bodensatz abfiltriert und dann das erhaltene Filtrat folgendermassen verarbeitet. Zuerst wurde der Alkohol unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes aus der Lösung abdestilliert; dabei ging Toluidin in sehr geringen Mengen über, die nicht näher bestimmt wurden. Hierauf machte ich mit Natronlauge stark alkalisch und trieb das p-Toluidin mit Wasserdampf über. Die ausgeschiedenen Krystalle des Toluidins wurden vom Wasser abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Ihre Menge betrug 9,3 gr., was einer Ausbeute von 60 % des angewandten Nitrokörpers entspricht. Da aber ein Teil des Nitrokörpers vermengt mit ausgeschiedenem Pentoxyd unreduziert zurückgeblieben war, so ist die Ausbeute eigentlich größer. Ob außer Toluidin noch andere Reaktionsprodukte entstanden sind, wurde nicht weiter untersucht, da es mir nur auf die Reduktion zum Amin ankam.

Auffällig sind die hohen kathodischen Potentiale bei Stromdurchgang; da aber durch die Versuchsanordnung eine Erhöhung derselben durch Flüssigkeitswiderstände ausgeschlossen sein muß, so kann nur angenommen werden, daß die Molybdänlösung verhältnismäßig schwierig den Wasserstoff aufnimmt. Bei genauer Beobachtung der Lösung während der Reduktion konnte auch zu Beginn eine schwache Wasserstoffentwicklung konstatiert werden, die aber mit dem Fortschreiten der Reduktion wieder aufhörte bis zum Schluß, wo

nach Einleitung der theoretischen Ampère-Stundenmenge die Wasserstoffentwicklung sehr kräftig wurde.

Bei einem Kontrollversuch wurde die Molybdänlösung ohne Alkoholzusatz vorreduziert. Bei der Vorreduktion der vorläufig 200 ccm betragenden Auflösung der Molybdänsäure in der verdünnten Schwefelsäure trat die blaue Färbung nicht auf, sondern die Lösung färbte sich wie gewöhnlich rotbraun und veränderte sich auch nicht nach dem Zusatz von 200 ccm Alkohol und des Nitrokörpers, dessen Menge diesmal 10 gr. betrug. Die Potentiale waren anfänglich niedriger als bei dem vorausgehenden Versuch, sie stiegen aber bald auf die gleiche Höhe an.

Die Temperatur hielt ich hier ebenfalls auf 40°, desgleichen war die Stromstärke wieder 1 Ampère.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,10 | |
| — St. 15 | + 0,04 | |
| — „ 30 | + 0,06 | — 0,49 |
| 1 „ 30 | + 0,25 | — 0,20 |
| 4 „ 30 | + 0,33 | über Nacht unterbrochen |
| 5 „ 10 | + 0,29 | — 0,24 |
| 7 „ 30 | + 0,31 | — 0,39 |
| 8 „ 30 | + 0,28 | Lösung rotbraun |
| 9 „ 45 | + 0,27 | |
| 10 „ 30 | + 0,22 | — 0,17 |
| 11 „ 45 | + 0,23 | Schluß |

Aus den bei diesem Versuch angewandten 10 gr. Nitrokörper wurden nur 2 gr. p-Toluidin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 26 %. Die geringe Ausbeute ist nicht so ohne weiteres zu verstehen. Denn im Gegensatz zu dem ersten Versuch

war kein Molybdänoxyd ausgefallen, die Konzentration an Ueberträger also größer. Die Menge des Nitrokörpers ist allerdings geringer, doch dürfte dies wenig Einfluß auf den Elektrolysenvorgang haben. Die Hauptursache des schlechteren Resultats kann nur in der ungenügenden Rührung durch die Tonzelle liegen, während beim ersten Versuch ein aus einem Glasstab eigens angefertigter Rührer die Flüssigkeit gut durchmischte. Infolge der schlechten Rührung kam der Nitrokörper nicht genügend mit der Molybdänlösung in Berührung, wie dies auch die Wasserstoffentwicklung beweist, die während des ganzen Versuches stattfand. Dies wird weiter bewiesen durch den Umstand, daß etwa 5 gr. unreduzierter Nitrokörper zurückgewonnen wurden.

Der nun folgende Versuch hatte ein sehr gutes Resultat. Ich verwendete dabei ein Kupferdrahtnetz von 2 qdm Oberfläche als Kathode und setzte der Lösung diesmal etwas weniger Alkohol, nur 100 ccm zu. Die übrigen Bedingungen sind die gleichen wie bei den beiden vorigen Versuchen, nur wendete ich wieder eine bessere Rührung an. Zur Reduktion gelangten 10 gr. Nitrokörper. Hier war erst gegen Ende sehr wenig Wasserstoff zu beobachten und die Potentiale blieben namentlich am Anfang auffallend gut konstant.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,09 | |
| 1 St. — | + 0,05 | — 0,13 |
| 2 „ 20 | + 0,03 | |
| 2 „ 50 | + 0,03 | |
| 3 „ 10 | + 0,23 | — 0,09 |
| 4 „ 15 | + 0,25 | |
| 4 „ 30 | + 0,22 | über Nacht unterbr. |

| | | |
|---|---|---|
| 5 St. 45 | + 0,22 | |
| 7 „ — | + 0,20 | |
| 8 „ 30 | + 0,23 | |
| 10 „ — | + 0,18 | |
| 11 „ — | + 0,18 | — 0,02 |
| 11 „ 50 | + 0,18 | Schluß |

Der Versuch wurde über Nacht unterbrochen und erst am anderen Tage zu Ende geführt. Selbstverständlich wurde während der Unterbrechung die Kupferelektrode aus der Lösung entfernt, da sie sich sonst bei Gegenwart des Nitrokörpers in der Schwefelsäure gelöst hätte.

Am zweiten Tag beginnen die Potentiale sehr viel höher, halten sich aber ebenfalls konstant. Aus den zur Reduktion zugegebenen 10 gr. p- Nitrotoluol erhielt ich 7,5 gr. Toluidin, einer Ausbeute von 95 % entsprechend. Unter den Bedingungen des letzten Versuches läßt sich also eine nahezu quantitative Reduktion des p- Nitrotoluols bewerkstelligen. Dieses Resultat ist um so wichtiger, als Elbs bei der Benützung eines Zusatzes von Zinkchlorid, welcher besonders die Aminbildung bei der Reduktion von Nitrokörpern befördert nur 85 % Maximalausbeute an p- Toluidin erhalten konnte. Wichtig ist allerdings noch, daß als Kathodenmaterial Kupfer verwendet wird. In dieser Beziehung hat Jacob ganz die gleiche Erfahrung beim Vanadin gemacht. Ausserdem hat er auch den Nachweis geliefert, daß die Verwendung von Kupfer allein nicht zum Ziel führt, daß also unbedingt gleichzeitig ein Ueberträger in der Lösung vorhanden sein muß.

Ich führte noch eine Reihe von Versuchen aus, bei welchen die Molybdänsäure - sowie die Alkoholkonzentration und die Temperaturen geändert wurden. Bei dem ersten dieser Versuche wurde beispielsweise die Molybdänsäurekonzentration auf das Doppelte erhöht, sodaß die Lösung 4 % Molyb-

dänsäure enthielt. Die Temperatur betrug etwa 45°; dagegen setzte ich die Alkoholkonzentration noch herab und gab davon nur 50 ccm zu.

Die Potentiale sind höher, daher war eine geringere Ausbeute vorauszusehen. Schon kurz nach Beginn der Reduktion hatte sich die Elektrode mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt, welcher Molybdänsesquioxyd enthielt.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,18 | Potential d. Molybdänlösung |
| — St. 30 | + 0,09 | — 0,03 |
| 1 „ 45 | + 0,15 | + 0,01 |
| 3 „ 45 | + 0,27 | Schwarzer Überzug |
| 5 „ 15 | + 0,11 | entfernt. |
| 6 „ — | + 0,17 | + 0,01 |
| 6 „ 15 | + 0,13 | |
| 6 „ 20 | + 0,19 | |
| 6 „ 50 | + 0,11 | über Nacht unter- |
| 7 „ 30 | + 0,19 | brochen |
| 8 „ 05 | + 0,25 | + 0,01 |
| 9 „ 45 | + 0,22 | |
| 10 „ 30 | + 0,19 | |
| 11 „ — | + 0,17 | + 0,01 |
| 11 „ 50 | + 0,14 | Schluss |

Aus 10 gr. Nitrokörper sind 5,5 gr. Toluidin gewonnen worden. Infolgedessen war die Ausbeute hier nur 73 %. Diese schlechtere Ausbeute trotz Erhöhung der Ueberträgerkonzentration erscheint erst plausibel, wenn man auf die Erscheinungen, die dieser Versuch zeigte, Rücksicht nimmt. Der oben erwähnte Ueberzug wirkte natürlich als Diaphragma, das den Zutritt der Lösung zur Elektrode und damit auch die Reduktion des Molyb-

däns wie des Nitrokörpers erschwerte. Nach dem Abbürsten des Niederschlages fiel das kathodische Potential natürlich auf einen niedrigeren Wert, ein direkter Beweis für die Richtigeit der obigen Erklärung. Auch am Boden des Gefäßes fand sich ein schwarzer Niederschlag, der ebenfalls Molybdänsesquioxyd war und infolge der allzuhohen Molybdänkonzentration sich ausgeschieden hatte. Es ist daher von keinem Vorteil, unter Umständen der Reduktion sogar nachteilig, wenn der Lösung mehr als 2 gr. Molybdänsäure auf 100 ccm zugesetzt werden.

Bei dem nun folgenden Versuch wurde die Temperatur auf 60 ° gesteigert, die Konzentration an Schwefelsäure auf 40 gr. erhöht und kein Alkohol zugesetzt. Die übrigen Bedingungen waren dieselben wie früher: $D_{100} = 0{,}5$ Ampère, Stromstärke = 1 Ampère, Elektrodenoberfläche = 2 qdm. Die Konzentration an Molybdänsäure reduzierte ich wieder auf 8 gr. pro 400 ccm.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,35 | |
| — St. 45 | + 0,24 | |
| — „ 55 | + 0,22 | |
| 1 „ 15 | + 0,26 | — 0,32 |
| 1 „ 40 | + 0,28 | |
| 3 „ 15 | + 0,28 | — 0,30 |
| 4 „ 15 | + 0,30 | über Nacht unterbr. |
| 7 „ 15 | + 0,32 | — 0,27 |
| 9 „ 50 | + 0,37 | — 0,25 |
| 10 „ 45 | + 0,39 | |
| 11 „ 50 | + 0,26 | Schluß |

Wenn man die Potentiale zunächst ins Auge faßt, so sieht man schon, daß dieser Versuch einen

anderen Verlauf nehmen mußte als der vorhergehende. Die Werte sind bedeutend höher und fallen namentlich beim Vergleich mit dem Versuch 3 auf, bei dem sie kaum, wenigstens zu Beginn des Prozesses über dem Wasserstoffpunkt lagen. Infolge der Höhe der Potentiale war auch konstant etwas Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Von den zur Reduktion zugegebenen 10 gr. Nitrotoluol, konnte ich auf die schon früher beschriebene Weise der Verarbeitung 4,1 gr. Toluidin erhalten (Ausbeute 53 %). Eine größere Menge von Nitrotoluol, darunter 2 gr. in kompakten Stücken, war unangegriffen geblieben. Infolge der höheren Temperatur war der Nitrokörper zum Schmelzen gebracht worden und der Hauptsache nach am Boden des Elektrolysiergefässes abgeschieden worden, sodaß bei der verhältnismäßig geringen Rührung durch einen Glasrührer nur eine unvollkommene Verteilung mit der Molybdänlösung möglich war. Außerdem fehlte bei diesem Versuche der Alkoholzusatz, durch welchen sonst die Löslichkeit des Nitrokörpers und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Reduktionsvorganges erhöht wurde. Die Ausbeute ist aber trotzdem keine schlechte zu nennen, und man könnte mit Hilfe einer den Verhältnissen besonders angepaßten Rührung auch ohne Alkoholzusatz jedenfalls die Resultate verbessern.

Die hohe Temperatur hat übrigens noch einen anderen Uebelstand im Gefolge. Sie bringt nämlich einen Teil des Molybdäns, also des notwendigen Ueberträgers zur Ausscheidung, denn am Ende des Versuches fand sich eine größere Menge eines braunschwarzen Schlammes vor, der, wie gesagt, auch Nitrokörper einschloß.

Daß aber bei Ausschluß von Alkohol höhere Temperatur notwendig ist, um bessere Ausbeuten zu erhalten, zeigt der folgende Versuch. Die Temperatur wurde auf 40° statt 60° gehalten und kein

Alkohol zugesetzt. Zur Reduktion wurden 20 gr. des Nitrotoluols verwendet. Die Potentiale sind zwar von dem des vorigen Versuches nicht sehr verschieden, sie sind auch nicht höher. Das Resultat ist aber ein bedeutend schlechteres.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| — St. 50 | + 0,28 | |
| 1 „ 30 | + 0,28 | — 0,03 |
| 2 „ 30 | + 0,30 | |
| 3 „ — | + 0,26 | |
| 3 „ 30 | + 0,20 | |
| 4 „ 30 | + 0,14 | |
| 6 „ — | + 0,20 | |
| 6 „ 10 | + 0,18 | |
| 7 „ 30 | + 0,20 | über Nacht unterbr. |
| 7 „ 50 | + 0,14 | — 0,03 |
| 8 „ — | + 0,26 | |
| 12 „ — | + 0,28 | |
| 17 „ 45 | + 0,26 | + 0,01 |
| 18 „ 30 | + 0,24 | über Nacht unterbr. |
| 20 „ 45 | + 0,22 | |
| 22 „ — | + 0,28 | |
| 23 „ 20 | + 0,27 | Schluß |

Trotzdem hier die Konzentration an Nitrokörper höher war als bei anderen Versuchen, betrug die Ausbeute an p- Toluidin nur 15 % (= 1,1 gr.). Von dem angewandten Nitrokörper waren aber 11 gr. unreduziert zurückerhalten worden, sodaß also nur ein Teil des elektrolytisch entwickelten Wasserstoffes zur Wirkung gekommen ist. Berücksichtigt man diesen Umstand, so beträgt die Ausbeute an Toluidin 32 %. In der Tat war auch während der ganzen Versuchsdauer eine konstante Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Die Lösung

war im Verlauf der Elektrolyse wie gewöhnlich rötlichbraun.

An die Versuche mit p- Nitrotoluol schloß ich noch einige an, welche das Nitrobenzol, o- Nitrotoluol, α- Nitronaphtalin und die o- Nitrozimmtsäure betraten. Eine genaue Untersuchung unter Variierung der verschiedensten Versuchsbedingungen habe ich aber nicht ausgeführt, da das Nitrobenzol sofort eine vorzügliche Ausbeute an Anilin lieferte, während das o- Nitrotoluol sich etwa wie das p- Nitrotoluol verhielt, die übrigen genannten Nitroverbindungen aber, wenn man die Bildung von Amin im Auge hat, kaum brauchbare Resultate ergaben.

## 2. Reduktion von Nitrobenzol.

Die Kathodenflüssigkeit enthielt auf 400 ccm 8 gr. Molybdänsäure, 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure, dagegen keinen Alkohol. Die Temperatur während der Elektrolyse betrug 60°. Die Kathode bestand wieder aus einem 1 qdm großen Kupferdrahtnetz. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromstärke von 1 Ampère durchgeführt. $D_{100}$ war dann 0,5 Ampère.

Das bei Stromdurchgang gemessene Potential der vorreduzierten Molybdänlösung war + 0,33 Volt und fiel sofort auf + 0,17 Volt, als 10 gr. Nitrobenzol eingetragen wurden. Hier blieb aber das Potential nicht stehen, sondern fiel sogar noch etwas tiefer und hielt sich unter einigem Schwanken stets nur wenig über dem Wasserstoffpotential.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,33 | |
| | + 0,17 | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| — St. | 15 | — 0,05 | — 0,33 |
| 1 „ | — | + 0,09 | |
| 1 „ | 15 | + 0,05 | |
| 2 „ | 30 | + 0,03 | |
| 4 „ | 30 | + 0,29 | |
| 5 „ | 15 | + 0,31 | |
| 5 „ | 25 | + 0,11 | |
| 8 „ | — | + 0,03 | |
| 10 „ | 20 | + 0,05 | — 0,01 |
| 11 „ | — | + 0,03 | |
| 12 „ | 10 | + 0,09 | Schluß |

Obgleich die Potentiale an der Kathode nicht sehr konstant waren, erhielt ich doch eine fast theoretische Ausbeute an Anilin und zwar aus 10 gr. Nitrobenzol 7,2 gr. = 96 % Anilin. Daneben eine ganz minimale Menge Azobenzol, welch letzteres ja fast immer auftritt, auch in saurer Lösung. Molybdänoxyde schieden sich hier nicht ab.

Bei dem Nitrobenzol war also ein Zusatz von Alkohol nicht erforderlich, um einen guten Erfolg zu erzielen, weil es infolge seines flüssigen Aggregatzustandes durch eine gute Rührung in flotte Reaktion mit der Molybdänlösung gebracht werden kann. Auch das anschliessend reduzierte o-Nitrotoluol bildet ein Oel; infolge dessen unterließ ich auch bei diesem den Alkoholzusatz.

## 3. Reduktion von o-Nitrotoluol.

Die Temperatur wurde auf 50° gehalten. Die Stromstärke war 2 Ampère. $D_{100}$ = 1 Ampère. Die übrigen Bedingungen waren die gleichen, wie bei dem Versuch am Nitrobenzol.

Die Potentiale waren sehr hohe, namentlich gegen Ende der Reduktion und stehen eigentlich in

keinem Vergleich zu denen beim p- Nitrotoluol. Nach etwa 4 Stunden schäumte die Lösung stark und es trat gleichzeitig heftige Wasserstoffentwicklung ein.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| — St. 05 | + 0,33 | |
| — „ 20 | + 0,27 | |
| 1 „ 15 | + 0,11 | — 0,32 |
| 1 „ 20 | + 0,09 | |
| 3 „ 50 | + 0,17 | |
| 4 „ 05 | + 0,17 | |
| 4 „ 35 | + 0,33 | starke |
| 4 „ 50 | + 0,43 | Wasserstoffentwickl. |
| 5 „ 50 | + 0,47 | + 0,01 |
| 6 „ 20 | + 0,49 | Schluß |

Aus 10 gr. o- Nitrotoluol wurden 3 gr. Toluidin gewonnen, was einer Ausbeute von 38,4 % des angewandten Nitrokörpers entspricht. Unangegriffenes Nitrotoluol blieb aber nicht zurück. Es muß daher angenommen werden, daß die Reduktion auch nach einer zweiten Richtung verlaufen ist. Allem Anschein nach ist das Amidokresol entstanden, zu dessen Bildung nur die Hälfte Wasserstoff nötig ist, als zur Reduktion des Nitrotoluols zur Aminstufe. Darauf weist auch schon die nach 4 Stunden auftretende Wasserstoffentwicklung hin, während die theoretische Elektrolysendauer 5,8 Stunden beträgt. Weiter wird diese Annahme bekräftigt durch das Auftreten des intensiven Kresolgeruchs, der schon vor Beginn der Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen war, und bis zum Ende der Elektrolyse anhielt. Eine eigene Prüfung auf das Amidokresol wurde unterlassen.

Wie schon gesagt, verliefen die Reduktionen von o- Nitrozimmtsäure und α- Nitronaphtalin, die

ich zum Zweck einer oberflächlichen Orientierung ausführte, nicht sehr günstig. In beiden Fällen erhielt ich die Amidoverbindung und zwar bei der Nitrozimmtsäure in einer Ausbeute von 12 % bei dem Nitronaphtalin in einer solchen von 16 %, berechnet auf 10 gr. zur Reduktion zugegebene Nitrokörper. Die Potentiale schwankten bei beiden Versuchen sehr. Bei dem α- Nitronaphtalin waren die Werte zum Teil ausserordentlich hoch und stiegen am Schluß unter starker Wasserstoffentwicklung noch über + 0,50 Volt hinaus. Daher war auch hier die Lösung nicht wie gewöhnlich rötlichbraun, sondern olivgrün, zeigte also die Farbe der niedrigsten Molybdänstufe.

Die bisher beschriebenen Versuche über die Reduktion von Mononitrokörpern bei Gegenwart von Molybdänverbindungen lehren, daß es bei den einfacheren Repräsentanten sehr gut gelingt, direkt die Amidostufe zu erhalten, teilweise sogar sehr viel besser als mit anderen Ueberträgern, beispielsweise Zinkchlorid. Es wirkt also das Molybdän in der gleichen Weise wie diese Metallsalzzusätze, nämlich beschleunigend auf die Reduktion der Phenylhydroxylaminzwischenstufe ein, noch bevor Kondensation zum Azoxykörper bezw. Umlagerung zum Amidophenolderivat möglich ist. Bei dem o-Nitrotoluol allerdings trat die Bildung von Amidokresol in stärkerer Weise ein, sodaß hier die spezifische Wirkung der Molybdänverbindungen auf den Reduktionsprozeß nicht voll zur Wirkung gekommen ist. Das Verhalten der Potentiale bei den verschiedenen Versuchen läßt keinen Schluß auf die sich abspielende Reaktion und ihren Umfang zu. Denn es wurden sowohl bei höheren, wie bei tieferen Potentialen die verschiedensten Ausbeuten erhalten. Soviel ist sicher, daß die Potentiale alle ziemlich hoch liegen, bedeutend über dem Eigenpotential und stets über dem Potential der Wasser-

stoffelektrode. Dieser letztere Umstand dürfte es veranlaßt haben, daß bei den einfachen Nitrokörpern weitere Produkte ausser dem Amin nicht auftraten (ausgenommen Nitrotoluol), daß also der Reduktionsprozeß die Hydroxylaminstufe sofort überschritt. Die geringen Ausbeuten, die teilweise erhalten wurden, erklären sich meist dadurch, daß der Nitrokörper nur unvollkommen reagierte und daher Wasserstoffentwicklung eintrat. Besonders augenfällig ist die Wirkung des Molybdäns beim Nitrobenzol und p-Nitrotoluol. Ersteres ist von Elbs in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinkchlorid mit einer Ausbeute von nur 90 % zum Anilin reduziert worden, bei meinem Versuch erhielt ich ohne Alkoholzusatz eine Ausbeute von 96 %. Auch unter Zusatz von Zinnchlorür konnte Chilesotti[1]) die Anilinausbeute nicht über 83,5 % treiben. Ohne Überträger entstanden in schwefelsaurer Lösung 75—85 % p-Toluidin, nach Chilesotti unter Zugabe von Zinnchlorür wurden sogar 91,6 % Toluidin erhalten. Auch das o-Nitrotoluol läßt sich unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ reduzieren, sodaß merkwürdiger Weise bei diesem Körper die Molybdänverbindungen nicht so günstig wirken.

Obgleich die Versuche mit Molybdän nicht weiter ausgedehnt wurden, so läßt sich doch mit einiger Gewißheit behaupten, daß für die verschiedenen Nitrokörper einfacherer Art Bedingungen festgestellt werden können, die nahezu quantitative Ausbeuten ergeben. Bei den komplizirteren Derivaten, wie beispielsweise Nitrozimmtsäure und Nitronaphtalin sind auch auf anderem Wege keine günstigen Resultate erhalten worden. Was besonders die o-Nitrozimmtsäure anbelangt, so hat C. Marie nur festgestellt, daß unter den Bedingungen, welche aus m-Nitrozimmtsäure die Bildung von m-Azoxy-

[1]) Z. f. Elektroch. 1900/1901 768

zimmtsäure bewirken, keine o-Azoxysäure entsteht, ohne aber anzugeben, ob ein anderes Reduktionsprodukt sich bildet. Durch Reduktion auf elektrolytischem Wege ist überhaupt noch keine Amidozimmtsäure erhalten worden, erst die Anwendung von Molybdänverbindungen als Ueberträger lieferte eine kleine Menge dieses Körpers. Auch α-Nitronaphtalin ergab nach Voigt [1]) nur geringe Mengen α-Naphtylamin. In dem Patent von Böhringer Söhne ist allerdings das Naphtylamin als Reduktionsprodukt von α-Nitronaphtalin bei Gegenwart von Kupfer — oder Zinksalzen aufgeführt. Daß aber dabei große Ausbeuten erhalten wurden, ist unwahrscheinlich, wenigstens zeigt das Nitronaphtalin auch in alkalischer Lösung ein sehr wenig befriedigendes Verhalten.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche wurden auch auf einige Dinitrokörper ausgedehnt. Da das Molybdän bei den Mononitrokörpern als Wasserstoffüberträger zur Gewinnung der Amidostufe sich sehr wohl als geeignet erwiesen hatte, konnte ein gleiches Verhalten auch bei den Dinitrokörpern erwartet werden, d. h. es mußten die den Dinitrokörpern entsprechenden Diamine mit guter Ausbeute sich erhalten lassen, umsomehr als auch unter gewöhnlichen Umständen die Dinitrokörper leicht zu Diamin reduziert werden. Im Hinblick darauf, daß Jacob unter Verwendung von Vanadinsalzen aus Polynitrokörpern sehr bequem die Nitramine erhielt, war es von besonderem Interesse, auch bei Gegenwart des Molybdäns die partielle Reduktion zu versuchen. Es wurden daher vielfach variirte Versuche an m-Dinitrobenzol, Dinitrotoluol 1, 2, 4 und Dinitrotoluol 1, 2, 6 in der Weise angestellt, daß nur die für die Reduktion einer Nitrogruppe nötige Strommenge aufgewendet wurde. Wie im Folgenden ausgeführt werden soll, ergaben die Ver-

[1]) Z. f. angew. Ch. 1894 108.

suche bezüglich der partiellen Reduktion das erhoffte Resultat nicht, insofern der Prozeß der Hauptsache nach in einer vollständigen Reduktion des Dinitrokörpers bestand.

## 4. Reduktion von m-Dinitrobenzol.

Die Versuche mit Dinitrobenzol wurden mit Blei und Platin als Elektrodenmaterialien durchgeführt. Bei den vorbeschriebenen Versuchen ist Blei nicht in Anwendung gebracht worden. Es hatte auch Jacob schon bei der Reduktion von Dinitrotoluol 1, 2, 4 sowie bei der des m-Dinitrobenzols festgestellt, daß die partielle Reduktion viel weniger günstig verläuft, als an anderen Metallen und daß stets eine größere Menge des vollständig reduzierten Körpers, des Diamins entsteht.

Es war aber immerhin interessant, auch bei den Molybdänversuchen das Blei zu verwenden. Die zu den Versuchen dienende Bleikathode wurde aus einem dünnen, mit einer größeren Anzahl von Perforationen versehenen Bleiblech hergestellt und besaß eine Oberfläche von 2 qdm. Bei einem ersten Versuch war die Kathodenflüssigkeit die gewöhnliche ca. 4 % freie Schwefelsäure enthaltende Molybdänlösung: 8 gr. Molybdänsäure in 400 ccm. Die Stromstärke war 1 Ampère und die Temperatur 80—90°.

Da die am Blei angesetzten Versuche alle mit dem gleichen Effekt verliefen, seien nur zwei davon mit Potentialangaben näher besprochen.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale.) |
|---|---|---|
| — St. 15 | + 0,25 | + 0,07 |
| — „ 45 | + 0,27 | — 0,09 |

| | | |
|---|---|---|
| 2 St. — | + 0,23 | — 0,21 |
| 4 „ — | + 0,25 | — 0,27 |
| 5 „ 30 | + 0,11 | |
| 9 „ 15 | + 0,19 | |
| 11 „ 30 | + 0,21 | |
| 13 „ — | + 0,23 | — 0,29 |
| 15 „ — | + 0,99 | |
| 17 „ — | + 0,11 | — 0,29 |
| 18 „ 30 | + 0,15 | Schluß |

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale.) |
|---|---|---|
| — St. 20 | + 0,11 | — 0,01 |
| — „ 45 | + 0,05 | |
| 1 „ 30 | + 0,09 | |
| 1 „ 45 | + 0,17 | |
| 3 „ 45 | + 0,23 | — 0,17 |
| 4 „ 45 | + 0,21 | über Nacht unterbr. |
| 5 „ 30 | + 0,23 | |
| 8 „ — | + 0,19 | |
| 9 „ 30 | + 0,21 | |
| 11 „ — | + 0,17 | |
| 12 „ 45 | + 0,19 | über Nacht unterbr. |
| 14 „ 30 | + 0,15 | — 0,19 |
| 15 „ 45 | + 0,21 | |
| 17 „ — | + 0,19 | |
| 18 „ 40 | + 0,13 | — 0,21 Schluß |

Die Werte waren durchweg sehr hoch, bedeutend höher als die bei den Versuchen bei Jacob; derselbe arbeitete mit einem kathodischen Potential von ca. + 0,03 Volt.

Nachdem die theoretische Strommenge eingeleitet war, wurde die schwarzbraune Lösung von unverändert gebliebenem Nitrokörper abfiltriert. Von 20 gr. blieben etwa 9 gr. in kompakten Stücken

zurück. Ich neutralisierte dann den größten Teil der Säure mit Natronlauge, um event. gebildetes Nitranilin aus der schwachsauren Lösung ausäthern zu können. Das Ausziehen mit Äther wurde solange fortgesetzt, als noch Gelbfärbung eintrat. Darnach wurde eine größere Menge überschüssiger Natronlauge zugesetzt und abermals ausgeäthert. Nach dem Verdampfen der beiden ätherischen Lösungen wurden zunächst nur ölige Produkte erhalten, bei der ersten Ausätherung von rötlicher, bei der zweiten von schwarzer Färbung. Nach längerem Stehen schieden sich aus der rötlichen Masse allmählich gelbe Kryställchen aus, welche den Schmelzpunkt von 114°, also den von Nitranilin zeigten. Auch aus der schwärzlich gefärbten Masse krystallisierte, aber erst sehr viel später, das Phenylendiamin mit dem Schmelzpunkt 63° in Blättchenform aus. Die Menge des Nitranilins war gegenüber der des Diamins sehr viel geringer; eine genaue Bestimmung wurde nicht ausgeführt, da bei den Krystallisationsversuchen viel Substanz verloren ging.

Ein Versuch, bei dem unter sonst gleichgehaltenen Bedingungen der Kathodenlösung Alkohol hinzugefügt wurde, ergab ebenfalls Nitranilin und Phenylendiamin in ähnlichen Mengenverhältnissen wie oben.

Die folgenden Versuche am Platin lassen keinen nennenswerten Unterschied im Reaktionsverlauf erkennen.

Die Kathodenlösung enthielt wieder 8 gr. Molybdänsäure und 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf 400 ccm Lösung. Als Kathode wurde das Platindrahtnetz von ca. 1 qdm Oberfläche angewendet. Die Stromdichte betrug hier ebenfalls 0,5 Ampère, sodaß die Stromstärke nur die Hälfte der beim Versuch mit der Bleikathode angewand-

ten war. Bei der Reduktion wurde eine Temperatur von 80—90° eingehalten.

Die Molybdänlösung wurde hier wie auch beim Versuch am Blei vorreduziert bis zu dem Potential + 0,32 Volt. Nach Zugabe von 10 gr. Nitrokörper fiel dasselbe auf + 0,01 bezw. auf + 0,07 Volt bei zwei verschiedenen Versuchen. Den Verlauf der Potentialmessungen für zwei Versuche geben die folgenden Tabellen wieder.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale.) |
|---|---|---|
| — St. 15 | + 0,01 | — 0,27 |
| — „ 45 | + 0,07 | |
| 1 „ 30 | + 0,07 | — 0,49 |
| 2 „ 30 | + 0,11 | |
| 4 „ — | + 0,09 | Lösung rotbraun |
| 5 „ 30 | + 0,07 | |
| 7 „ 30 | + 0,07 | — 0,33 |
| 9 „ 20 | + 0,09 | Schluß |

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| — St. 15 | + 0,07 | — 0,45 |
| 1 „ — | + 0,03 | |
| 1 „ 30 | + 0,09 | |
| 2 „ 15 | + 0,01 | |
| 3 „ 30 | + 0,06 | — 0,33 |
| 4 „ 15 | + 0,05 | |
| 5 „ — | + 0,03 | |
| 6 „ 30 | + 0,01 | Lösung rotbraun |
| 7 „ 30 | + 0,05 | |
| 8 „ 15 | + 0,01 | |
| 9 „ — | + 0,01 | |
| 9 „ 20 | + 0,05 | Schluß |

Die Potentialwerte sind am Platin bedeutend niedriger und kommen den Jacobschen Werten am gleichen Metall ziemlich nahe; nur maß er ein um 0,20 Volt niedrigeres Eigenpotential (— 0,63 V.)

Nach dem Erkalten der Lösung fand sich am Boden ausser einem Kuchen von wiedererstarrtem unverbrauchtem Dinitrobenzol, das nichts anderes mehr enthielt, wie der Schmelzpunkt von 90° zeigte, eine schwarze, pulverförmige Substanz in einer Menge von ca. 2 gr., die aber in der Hauptsache aus Molybdänsesquioxyd bestand. Ich wies dasselbe auch durch die Bildung von Molybdänsesquirhodanür nach, indem ich den Niederschlag mit Salzsäure behandelte, wobei er sich völlig löste und Rhodenkalium zusetzte. Es trat dabei intensive Orangerotfärbung ein. Die Verarbeitung der Lösung geschah diesmal in etwas geänderter Weise. Nachdem die Hauptmenge der Säure durch Alkali neutralisiert war, destillierte ich unter Einleiten von Kohlensäure und häufigem Ersatz des verdampfenden Wassers längere Zeit ab. Das wässerige Destillat war gelb gefärbt. Mit Aether geschüttelt ließ sich der gelbe Körper extrahieren und blieb nach dem Verdunsten des Aethers als ein rotgelbes Oel zurück, welches beim Abkühlen sofort zu Kryställchen erstarrte. Der Schmelzpunkt von 114° bewies ihre Identität mit vollständig reinem Nitranilin. Darnach wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Der Aetherrückstand war öliges Phenylendiamin in einer Menge von ca. 2 gr., während die Menge des Nitranilins etwa 1 gr. betrug.

Das gleiche Resultat ergab ein Versuch, bei dem Alkohol zugesetzt wurde. Die übrigen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie vorher, nur wurde die Temperatur auf 60° ca. gehalten. Ein Auszug aus den Potentialen sei wiedergegeben.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| — St. 15 | + 0,15 | — 0,49 |
| 1 „ 15 | + 0,18 | |
| 2 „ 30 | + 0,20 | |
| 3 „ 30 | + 0,10 | — 0,45 |
| 5 „ — | + 0,05 | |
| 6 „ 30 | + 0,07 | — 0,39 |
| 8 „ — | + 0,07 | |
| 9 „ 15 | + 0,05 | — 0,39 Schluß |

Es entstanden hier ebenfalls nur in geringen Mengen Mono- und Diamin.

Jacob, der das m- Dinitrobenzol auch reduzierte, erhielt am Platin bessere Resultate. Er isolierte das Nitranilin in etwas grösserer Menge neben Phenylendiamin, das aber nicht zur Krystallisation zu bringen, daher wohl stärker verunreinigt war. Seine Versuche am Blei verliefen ebenso wie bei mir etwas ungünstiger. Das Phenylendiamin, das auch diesmal nicht krystallisiert werden konnte, bildete sich in noch größerer Menge im Verhältnis zum Nitranilin als beim Versuch am Platin. Ein besonders augenfälliger Unterschied zwischen den Versuchen Jacobs und den meinigen besteht darin, daß ich niemals unter den Reduktionsprodukten das Auftreten von Dinitroazoxybenzol beobachtete.

Da sich das Blei wegen der ausserordentlichen Erhöhung der kathodischen Potentiale sicherlich nicht für die Herbeiführung einer partiellen Reduktion eignete, wurde es bei den folgenden Versuchen nicht mehr in Anwendung gebracht. Als Kathodenmaterial wurde dabei außer Platin nur noch Kupfer benützt, nachdem sich diese Metalle vor allem das letztere bei der Reduktion der Mononitroverbindungen als besonders brauchbar erwiesen.

## 5. Reduktion von Dinitrotoluol 1, 2, 4.

Während im Dinitrobenzol die beiden Nitrogruppen völlig gleichwertig sind und aus diesem Grunde eine partielle Reduktion auf Schwierigkeiten stossen dürfte, ist beim Dinitrotoluol 1, 2, 4 ein verschiedenes Verhalten der Nitrogruppen zu erwarten. Die Versuche mit diesem Körper wurden sowohl mit Platin, wie mit Kupfer durchgeführt.

Beim ersteren Versuch enthielt die Kathodenlösung 8 gr. Molybdänsäure und 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf 400 ccm. Die Elektrode war ein Platindrahtnetz von ca. 2 qdm Oberfläche. Die Stromstärke wurde auf 1 Ampère, die Temperatur auf 80° gehalten.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| — St. 15 | + 0,05 | |
| — „ 45 | + 0,07 | — 0,15 |
| 1 „ — | + 0,15 | |
| 2 „ — | + 0,24 | |
| 3 „ 30 | + 0,26 | Lösung rotbraun |
| 5 „ — | + 0,25 | |
| 7 „ 45 | + 0,27 | |
| 9 „ — | + 0,28 | — 0,01 |
| 10 „ 30 | + 0,25 | |
| 12 „ — | + 0,26 | Schluß |

Das Potential zu Beginn der Elektrolyse betrug + 0,05 Volt, stieg aber bald auf + 0,26 Volt, um sich dann hier ziemlich konstant zu halten. Eine geringe Wasserstoffentwicklung war erst gegen Schluß zu beobachten. Die Elektrode beschlug sich mit Molybdänoxyd, das aber während des Prozesses nicht entfernt wurde.

Nach Beendigung des Versuches wurde von einem Rückstand abfiltriert, der aus Molybdänoxyd und unreduziertem Nitrokörper bestand; dann wenig Alkali zugegeben, sodass in noch schwach saurer Lösung das gebildete Nitrotoluidin ausgeäthert werden konnte. Dabei erhielt ich 0,5 gr. davon. Daneben ließ sich in alkalischer Lösung ebenfalls durch Ausäthern 4 gr. Diamin gewinnen, das ohne Umkrystallisation den Schmelzpunkt des reinen Produkts von 90° zeigte. Wäre der ganze angewandte Strom zur Reduktion des Dinitrokörpers verbraucht worden, so hätten neben den 0,5 gr. Nitrotoluidin noch 5 gr. Diamin entstehen müssen. Der Ueberzug von Molybdänoxyd auf der Kathode hatte daher als Diaphragma gewirkt, welches die Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs auf die Molybdänlösung bezw. den Dinitrokörper erschwert hatte, sodass ein Teil des Stromes zur Wasserstoffentwicklung verbraucht wurde.

Von den 15 gr. zugegebenen Nitrokörper wog ich 5,5 gr. in kompakten Stücken zurück. Noch weitere Mengen befanden sich in ausgeschiedenem Molybdänoxyd, die ich aber daraus nicht isolierte. Das Ditroazoxytoluol, wie es Jacob mit Vanadin am Platin erhielt, hatte sich bei mir nicht gebildet.

Einen ähnlichen Verlauf nahmen die Versuche mit einer Kupferelektrode.

Die Kathodenflüssigkeit enthielt 8 gr. Molybdänsäure und 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure, aber keinen Alkohol. Die Temperatur wurde hier wegen des Fehlens des Alkohols auf 70° gehalten. Für diesen und folgende Versuche fertigte ich eine Kupferdrahtnetzelektrode von 2 qdm Grösse, also einer Oberfläche von 4 qdm an, um den Reduktionsprozeß etwas rascher durchführen zu können. Die Stromstärke betrug dann 2 Ampère; $D_{100}$ war 0,5 Ampère.

Auch bei diesen Versuchen wurde die Lösung des Ueberträgers vorreduziert, aber nur bis zum Potential + 0,20 Volt, da, wie der vorige Versuch lehrte, beim Zusatz des Dinitrotoluols das Potential auf + 0,05 Volt sank. In vorliegendem Falle bewirkte die Zugabe von 15 gr. des Nitrokörpers ein Sinken des Potentials auf — 0,01 Volt. Dieses Potential hielt sich während der Elektrolysendauer ziemlich konstant zwischen diesem Wert und +0,03 Volt. Die Farbe der Lösung war während der ganzen Dauer der Elektrolyse rotbraun.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,20 | Potential d. Molybdänlösung |
| — St. 15 | — 0,01 | |
| — „ 45 | — 0,02 | |
| 1 „ 30 | — 0,02 | — 0,18 |
| 2 „ 30 | + 0,03 | |
| 3 „ 15 | + 0,02 | |
| 4 „ — | + 0,01 | |
| 5 „ — | + 0,01 | |
| 5 „ 30 | + 0,03 | — 0,02 |
| 6 „ 45 | + 0,03 | Schluß |

Nach dem Erkalten der Lösung wurde von einem Rückstand, der 6 gr. unangegriffenes Dinitrotoluol darstellte, abfiltriert. Bei der Verarbeitung der Lösung liessen sich 4 gr. Toluylendiamin und daneben nicht ganz 1 gr. Nitrotoluidin isolieren. Da im ganzen 13,4 Ampèrestunden aufgewendet wurden, so hätten noch 4,7 gr. Toluylendiamin entstanden sein müssen. Wenn man bedenkt, daß die Isolierung der Körper immer mit Verlusten verknüpft ist, so ergiebt sich also, daß der Strom vollständig für diese beiden Prozesse ausgenützt wurde, und

daß andere Elektrolysenprodukte nicht entstanden sein können.

Das Toluylendiamin war denn auch vollständig rein und zeigte ohne vorheriger Umkrystallisation den Schmelzpunkt 99°, welcher dem reinen Körper zukommt. Ebenso war das Nitrotoluidin (77,5°) in großer Reinheit erhalten worden. Während des ganzen Prozesses war auch keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten.

Bei dem folgenden Versuch betrug die Alkoholmenge, welche der Lösung zugesetzt wurde, 200 ccm und die Temperatur 60°. Außerdem enthielt die Kathodenflüssigkeit 8 gr. Molybdänsäure und 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Die Stromstärke war 2 Ampère; $D_{100} = 0{,}5$ Ampère.

Die Potentiale waren am Anfang bedeutend niedriger und bewegten sich während der fünf ersten Stunden nur mit Ausnahme eines vorübergehenden kurzen Anstieges, stets unter dem Wasserstoffpotential, um erst gegen Schluß sich über dieses zu erheben. Wenn man die Potentiale, die Jacob am Kupfer bei dem gleichen Dinitrokörper erhalten hat, mit den hier angegebenen vergleicht, so müßte man einen ebenso guten Verlauf der partiellen Reduktion erwarten.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| — St. 05 | — 0,16 | |
| — „ 30 | — 0,07 | — 0,20 |
| 1 „ 30 | + 0,05 | Lösung rotbraun |
| 1 „ 40 | — 0,14 | nach Reinigen der |
| 1 „ 45 | — 0,07 | Elektrode |
| 2 „ 15 | — 0,05 | |
| 4 „ 30 | — 0,03 | |
| 5 „ 30 | + 0,05 | |

| | | |
|---|---|---|
| 5 St. 45 | — 0,03 | nach stärkerem |
| 6 „ 15 | + 0,05 | Rühren |
| 6 „ 45 | + 0,17 | — 0,01 Schluß |

Die Potentiale waren nämlich bei meinen Versuchen nur um wenig höher, als bei denen von Jacob, zeitweise sogar unter dessen Werten. Aber trotzdem wurde fast kein Nitrotoluidin erhalten, sondern es hatten sich 5 gr. Toluylendiamin gebildet, was dem angewandten Strom genau entspricht. Anstatt 7,5 gr. wurden nur 5,5 gr. des Dinitrokörpers zurückgewonnen, der Verlust dürfte auf Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen zurückzuführen sein. Hier machte ich wieder die Beobachtung, wie schon bei Reduktionen der Mononitrokörper, daß sich Molybdänoxyde ausschieden und zwar hauptsächlich bei Gegenwart von Alkohol. Ebenso zeigte die Elektrode einen leichten schwärzlichen Überzug; doch scheint derselbe von keinem Einfluß auf die Ausnützung des Stromes zu sein.

Derartige Erscheinungen hat Jacob bei seinen Vanadinverbindungen nicht beobachtet; nur einmal erhielt er einen braunen Ueberzug bei einem wenig gelungenen Versuch mit der Bleielektrode.

Die gleichen Produkte bei der Reduktion des Dinitrotoluols 1, 2, 4 erhielt auch Jacob, nur das Monamin in größerer Ausbeute; Azoxykörper, die er früher an anderen Kathodenmaterialien bekam, fielen hier gänzlich weg. Es ist damit bewiesen, daß sich also das Kupfer in erster Linie für Reduktionen eignet, bei denen die Entstehung der Amidostufe beabsichtigt ist.

F. Weyprecht[1]) hat ebenfalls das Dinitrotoluol, aber ohne Ueberträger zu reduzieren versucht, mit der Absicht, das Nitrotoluidin zu erhalten. Dabei war er aber wenig glücklich und konnte in der Hauptsache nur Azoxykörper isolieren.

[1]) Inauguraldissertation, Giessen 1902.

Bei einem weiteren Reduktionsversuch mit Dinitrotoluol wurde die Stromdichte auf 0,25 Ampère pro 100 qdm heruntergesetzt. Ich benützte dabei dieselbe Kathode aus Kupfer mit der Oberfläche von 4 qdm, wie bei dem vorigen Versuch. Die Stromstärke betrug also nur 1 Ampère. Die Temperatur war 70°, der Alkoholzusatz diesmal nur 20 ccm auf 400 ccm Kathodenlösung. Molybdänkonzentration und Schwefelsäurekonzentration sind wie beim zweiten Versuch.

Trotz der niedrigeren Stromdichte waren die Potentiale an der Kathode nicht kleiner, sondern hielten sich auf etwa der gleichen Höhe wie beim vorhergehenden Versuch. Wasserstoffentwicklung war keine zu beobachten.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| — — | — 0,12 | |
| 2 St. — | + 0,01 | |
| 3 „ 30 | + 0,01 | Lösung hellbraun |
| 8 „ — | + 0,20 | |
| 9 „ 15 | + 0,13 | üb. Nacht unterbroch. |
| 9 „ 30 | + 0,09 | |
| 10 „ 30 | + 0,05 | Lösung rotbraun |
| 11 „ 05 | + 0,09 | |
| 11 „ 30 | + 0,11 | Lös. schmutziggrün |
| 11 „ 50 | + 0,05 | + 0,01 |
| 12 „ 15 | + 0,09 | Schluß |

Die Werte liegen also alle wieder über dem Wasserstoffpotential.

Nach Schluß der Elektrolyse blieben von 15 gr. Dinitrotoluol ca. 7 gr., also fast genau die Hälfte unangegriffen zurück. Daher konnte eigentlich auch nur Reduktion zum Diamin eingetreten sein. Ich erhielt in der Tat 4,5 gr. desselben durch Ausäthern

aus der alkalischen Lösung. Monamin hatte sich in kaum nennenswerter Menge gebildet. Die Reduktionsprodukte, das Diamin, wie das Monamin waren auch diesmal wieder sehr rein.

Die Elektrode ist bei diesem Versuch blank geblieben, war aber nicht angegriffen, was beispielsweise Jacob bei seinen Versuchen am Kupfer fand. Bei der sehr kleinen Stromdichte war das von vornherein nicht ausgeschlossen, aber das Molybdän dürfte es verhindert haben. Geringe Oxydmengen hatten sich ausgeschieden, die sich auf dem Boden des Elektrolysiergefässes vorfanden.

Ueberblickt man die Resultate der elektrolytischen Reduktion des Dinitrotoluols, so zeigt es sich, daß trotz ausgiebigster Variierung der Versuchsbedingungen der Verlauf des Prozesses eine nennenswerte Aenderung nicht erlitten hat.

| $D_{100}$ | Überträger-Konz. | Temperatur | Alkohol Gehalt | Elektrode | Menge a. Monamin | Menge a. Diamin |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 A. | 8 gr. | 80 | --- | Pt | 0,5 gr. | 4 gr. |
| 0,5 „ | 8 „ | 70 | --- | Cu | nicht ganz 1 gr. | 4 „ |
| 0,5 „ | 8 „ | 60 | 200 ccm | Cu | minimal | 5 „ |
| 0,25 „ | 8 „ | 70 | 20 ccm | Cu | minimal | 4,5 „ |

Selbst die Anwendung des Kupfers als Elektrodenmaterial und die Herabsetzung der Stromdichte auf den sehr niedrigen Wert von 0,25 Ampère ergab keine bessere Ausbeute an Nitrotoluidin. Durch den Zusatz von Alkohol wurden die Mengen an diesem Körper auch nicht größer. Im Gegenteil es scheint fast, als ob dadurch die Bildung des Diamins begünstigt würde, denn die beiden

Alkoholversuche ergaben weniger Monamin als die andern Versuche. Als Kathodenmaterial dürfte sich Kupfer noch am ersten für die partielle Reduktion eignen, denn am Platin ist die erhaltene Nitraminmenge auch nicht bedeutend. Dass Blei sich gar nicht eignet, ist schon gesagt.

Während beim Dinitrotoluol 1, 2, 4 die Nitrogruppen wegen ihrer Stellung zur Methylgruppe ungleichwertig sind, ist dies beim Dinitrotoluol 1, 2, 6 nicht der Fall. Daher kann man auch nicht erwarten, dass hier die Reduktion zu dem Nitramin besser gelänge, wie bei dem Dinitrotoluol 1, 2, 4. Aus diesem Grunde führte ich auch nur einen einzigen Versuch aus, bei dem ich außerdem die Molybdänlösung in der doppelten Konzentration anwandte.

## 6. Reduktion von Dinitrotoluol 1, 2, 6.

Als Kathodenmaterial wählte ich Kupfer. Die Kathodenflüssigkeit enthielt in 400 ccm 16 gr. Molybdänsäure und 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure, aber keinen Alkohol. Die Temperatur wurde auf 55° gehalten. Die Stromstärke betrug zuerst 2 Ampère. Sie mußte aber wegen Wasserstoffentwicklung bald auf 1 Ampère und schließlich sogar auf 0,5 Ampère verringert werden.

Die Molybdänlösung wurde vor dem Zusatz des Nitrokörpers bis zu dem Potential + 0,28 Volt reduziert. Bei Zugabe von 15 gr. Dinitrotoluol 1, 2, 6 fiel dasselbe sogleich auf + 0,08 Volt während Stromdurchgang, stieg aber nach kurzer Zeit rasch an, sodaß schließlich nicht unerhebliche Wasserstoffentwicklung eintrat. Der Grund für diese Wasserstoffentwicklung dürfte ein Molybdänoxydüberzug auf der Kathode gewesen sein, der aber hier nicht so fest haftete wie in anderen Fällen, namentlich in alkoholischer Lösung. Wegen der aufge-

tretenen starken Wasserstoffentwicklung erniedrigte ich nach etwa 3 Stunden die Stromstärke auf 1 Ampère. Das kathodische Potential fiel aber nicht sofort herab, sondern erreichte erst nach 2 Stunden bei dieser Stromstärke den Wert — 0,02 V., um von hier aus innerhalb weiterer 2 Stunden nur ganz wenig anzusteigen. Nach Unterbrechung über Nacht war das kathodische Potential gleich zu Beginn merkwürdiger Weise bedeutend höher, und sank auch nicht innerhalb längerer Zeit. Deshalb ließ ich den Prozeß mit 0,5 Ampère zu Ende gehen. Durch diese neuerliche Aenderung der Stromstärke bezweckte ich, daß das Potential wieder auf + 0,08 Volt fiel. Auch hier zeigte sich die ganz auffällige Erscheinung, daß die Potentiale nicht sofort nach Änderung der Stromstärke herunter gehen, sondern allmählich sinken, um schließlich konstant zu bleiben.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen (Eigenpotentiale) |
|---|---|---|
| | + 0,08 | 2 Ampère |
| — St. 30 | + 0,18 | |
| — „ 50 | + 0,26 | |
| 1 „ 30 | + 0,32 | |
| 3 „ — | + 0,22 | 1 Ampère |
| 3 „ 45 | + 0,18 | |
| 4 „ — | + 0,20 | Lösung rotbraun |
| 4 „ 45 | + 0,02 | |
| 5 „ 30 | ± 0,00 | |
| 6 „ 45 | + 0,04 | + 0,02 |
| 7 „ — | + 0,08 | üb. Nacht unterbroch. |
| 7 „ 45 | + 0,04 | |
| 8 „ 45 | + 0,26 | 0,5 Ampère |
| 9 „ 45 | + 0,10 | |
| 11 „ 05 | + 0,08 | + 0,01 |
| 12 „ 40 | + 0,08 | |
| 13 „ 40 | + 0,08 | Schluß |

Das Dinitrotoluol 1, 2, 6 zeigt also gegenüber dem Dinitrotoluol 1, 2, 4 in seinem Verhalten bei der Reduktion den wichtigen Unterschied, daß die Potentiale um 0,1 bis 0,2 Volt höher sind und selbst bei ganz niedrigen Stromdichten das Bestreben haben, immer wieder in die Höhe zu gehen. Ein ähnliches Verhalten hat auch Jacob beobachtet, bei dem die Potentiale am Platin bei einer Stromdichte von 1,6 Ampère um etwa 0,1 Volt höher liegen, als die Potentiale des Dinitrotoluols 1, 2, 4 bei einer Stromstärke von 1 Ampère. Es scheint also, als ob das Dinitrotoluol 1, 2, 6 schwieriger reduziert wird, als sein Isomeres.

Nach Beendigung der Elektrolyse fand sich im Elektrolyten noch etwa 8 gr. unreduzierter Dinitrokörper vor, d. h. es blieb etwas mehr als die Hälfte unverändert zurück. Monamin kann sich also nicht gebildet haben, was sich auch bei der Verarbeitung des Elektrolyten herausstellte. Dagegen erhielt ich eine nahezu quantitative Ausbeute an Toluylendiamin, das in einer Menge von 4,5 gr. durch Ausäthern aus der alkalischen Lösung in vollständig reinem Zustand isoliert wurde. Der Schmelzpunkt war 99°.

Jacob konnte trotz der etwas höheren Kathodenpotentiale eine sehr gute Ausbeute an Nitrotoluidin neben wenig Toluylendiamin und 2,2′ — Dinitro- 6,6′ — Azoxytoluol feststellen, obgleich er als Kathode Platin verwendet hatte.

Wie die bisher beschriebenen Versuche lehren, läßt sich durch Verwendung des Molybdäns als Wasserstoffüberträger eine partielle Reduktion von Dinitrokörpern kaum erreichen. Selbst unter den günstigsten Bedingungen, wozu vor allen Dingen die Kupferelektrode gehört, treten die Mengen des erhaltenen Nitramins stark gegen die des vollständig reduzierten Produktes zurück. Dagegen gelingt die Ueberführung des Dinitrokörpers ins Di-

amin sehr gut und es ist das Elektrolysenprodukt in allen studierten Fällen sofort in reinster Form zu erhalten. In dieser Beziehung wenigstens bedeutet auch bei den Dinitrokörpern die Anwendung des Molybdäns als Ueberträger einen Erfolg; die Reduktion verläuft ganz allein nach der Seite der Aminbildung, wodurch selbstverständlich ausserordentlich reine Produkte entstehen müssen.

Wir sehen in dieser Beziehung einen grossen Unterschied gegenüber dem Vanadin. Wie die Arbeiten Jacobs ersehen lassen, kann man durch Einhaltung bestimmter Bedingungen die Reaktion so leiten, daß hauptsächlich das Monamin entsteht. Aber auch hier ist eine vollständige Reduktion zum Diamin nicht zu verhindern.

Besonders charakteristisch für das Molybdän ist es jedoch, daß hier die Azoxyzwischenstufe nicht entsteht. Die Reduktion muß also, schon von Beginn des Versuches an, sofort über alle Zwischenstufen direkt zum Amin vor sich gehen, höchstens ein geringer Teil entgeht dieser totalen Reduktion, sodaß sich unter besonderen Umständen auch kleine Anteile von Nitramin isolieren lassen. Wenn man also Molybdän- und Vanadinverbindungen in ihrer Wirkung als Wasserstoffüberträger vergleichen will, so kann man feststellen, daß das Vanadin eher geeignet ist, niedrigere Potentiale festzuhalten und damit bestimmte Reduktionsprodukte zu bilden, während beim Molybdän stets höhere Potentiale auftreten und daher auch die höheren Reduktionsstufen fast ausschliesslich entstehen.

Ausser den hier aufgeführten Versuchen sind noch viele gleiche mit demselben Resultat ausgeführt worden; es ist daher wohl überflüssig, darauf näher einzugehen. Anführen möchte ich noch, daß ich auch Pikrinsäure, welche bei den Versuchen von Jacob schon bei sehr niedrigen Potentialen eine glatte Reduktion zu Pikraminsäure erlitt, bei Gegen-

wart von Molybdänsalzen der Reduktion unterwarf. Aber schon die weitaus höheren Potentiale während der Reduktion ließen erkennen, daß auch hier die partielle Reduktion nicht gelingt, und bei der Untersuchung liessen sich nähere Reduktionsprodukte nicht isolieren.

## Versuche in salzsaurer Lösung.

In der schwefelsauren Lösung zeigte das Molybdän ein eigenartiges Verhalten. Oft schieden sich grosse Mengen von Molybdänoxyden, teils am Boden des Elektrolysiergefässes, teils auf der Elektrode ab. Es kann ein solches Verhalten nur darauf zurückgeführt werden, dass die Molybdänsäure in der Schwefelsäure eine eigentliche Lösung nicht bildet, sondern eher kolloidal oder als komplexe Verbindung gelöst ist. Wie in der Einleitung schon erwähnt, kann man mit einiger Gewißheit annehmen, dass die Menge der Molybdänionen in der schwefelsauren Lösung sehr gering ist, und daß deren Betrag in einer salzsauren Lösung jedenfalls größer ist. Für diese Annahme spricht schon sehr die Tatsache, daß sich die Molybdänsäure in der Salzsäure, verdünnten wie konzentrierten, beim Erwärmen glatt löst, während ich die Lösung in Schwefelsäure nur über das Ammoniaksalz erhielt.

Es wurde im Folgenden nun noch das Dinitrotoluol 1, 2, 4 in salzsaurer Lösung und zwar am Kupfer unter sonst den gleichen Bedingungen zu reduzieren versucht. Dabei war es noch notwendig, das an der Anode entweichende Chlorgas von der Kathodenlösung fern zu halten, zu welchem Zwecke es durch eine Wasserluftpumpe abgesaugt, aber vorher noch durch eine Lösung von Natronlauge geleitet wurde. Zur Potentialmessung benützte ich die Kalomelelektrode, die mit $^1/_{10}$ Kaliumchlorid-

lösung gefüllt ist und auf Wasserstoff = 0 bezogen ein Potential von — 0,32 Volt besitzt. Zwischen das Elektrolysiergefäss und die eben beschriebene Bezugselektrode schaltete ich nach der Seite des ersteren ein Gefäß mit verdünnter Salzsäure, daneben eines mit verdünnter Kaliumchloridlösung, damit nicht im Laufe des Prozesses die Bezugselektrode durch Diffusion vom Elektrolysiergefäss her verunreinigt wurde. Im übrigen war die Apparatur die gleiche, wie bei den anderen Versuchen.

## Reduktion von Dinitrotoluol 1, 2, 4.

Die Kathodenflüssigkeit enthielt 8 gr. Molybdänsäure und 30 ccm Salzsäure auf 400 ccm Lösung. Ich verwendete das Kupferdrahtnetz von 4 qdm Oberfläche. Die Stromstärke betrug 2 Ampère; infolgedessen war $D_{100}$ = 0,5 Ampère. Die Temperatur wurde auf 40° gehalten. Der Alkoholzusatz sollte vorerst unterlassen werden.

Die Potentiale waren bei dem Versuch verhältnismässig hoch, und hielten sich auch wenig konstant.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen |
|---|---|---|
| — St. 05 | + 0,11 | |
| — „ 50 | + 0,13 | |
| 1 „ 15 | + 0,15 | |
| 2 „ 30 | + 0,11 | |
| 3 „ 30 | + 0,17 | Lösung rotgelb |
| 4 „ — | + 0,21 | |
| 4 „ 30 | + 0,17 | |
| 4 „ 45 | + 0,27 | Schluß |

Auf die gewöhnliche Art der Verarbeitung erhielt ich hier minimale Mengen von Nitrotoluidin, und von 10 gr. Dinitrotoluol blieben 5 gr. unverändert zurück. An Diamin konnte ich durch Ausäthern aus der alkalischen Lösung 2,5 gr. isolieren. Wäre der gesamte eingeleitete Strom zur Erzeugung des Diamins verbraucht worden, so hätten 3,3 gr. davon entstanden sein müssen.

Im Gegensatz zu den schwefelsauren Molybdänlösungen ließ sich hier und bei allen Versuchen in Salzsäure eine Ausscheidung von Molybdänoxyden nicht konstatieren.

Bei dem nächsten Versuch, der wieder am Kupfer ausgeführt wurde, enthielt die Kathodenlösung auf 400 ccm: 200 ccm Alkohol, 8 gr. Molybdänsäure und 30 ccm konzentrierte Salzsäure. Die Stromstärke setzte ich wegen der hohen Potentiale beim letzten Versuch auf 1 Ampère herunter, sodaß die $D_{100} = 0{,}25$ Ampère betrug. Die Temperatur wurde auf 50° gehalten.

Die Potentiale waren nun diesmal sehr niedrig, und hielten sich, als die Elektrolyse im Gange war, auffälliger Weise auf demselben Wert.

| Zeit in Stunden u. Minuten | kath. Potentiale bei Stromdurchgang in Volt | Bemerkungen |
|---|---|---|
| — St. 15 | + 0,03 | |
| — „ 45 | + 0,01 | Lösung rotgelb |
| 1 „ 45 | — 0,01 | |
| 2 „ 30 | — 0,01 | |
| von hier ab konstant | — 0,01 | „ |
| 9 „ 15 | Schluss | |

Besondere Erscheinungen waren nicht zu beobachten. Infolge des niedrigen Potentials, das sogar unter dem des Wasserstoffs war, fand keine Gasentwicklung statt.

Die Verarbeitung der Lösung geschah auf die frühere Weise. Nachdem der Alkohol verdampft war, krystallisierten nach dem Erkalten glänzende Blättchen aus, welche, wie die Untersuchung zeigte, reines Nitrotoluidinchlorhydrat waren. Beim Zersetzen des Salzes mit Ammoniak hinterblieb das Nitrotoluidin in gelben Krystallen, die den Schmelzpunkt 77,5° zeigten. Weitere Anteile von Nitrotoluidin ließen sich durch Ausäthern nach teilweiser Neutralisation des Filtrats erhalten. Insgesamt wurden 8 gr. des Monamins gewonnen, sodaß diesmal alles Dinitrotoluol in das Nitramin übergeführt wurde. Aus der alkalisch gemachten Lösung ließ sich auch durch Ausäthern kein Diamin extrahieren.

Bei der Elektrolyse selbst wurden einige wichtige Beobachtungen gemacht. In erster Linie fällt gegenüber den Elektrolysen in schwefelsaurer Lösung auf, daß auf dem Kupferdrahtnetz hier wie auch beim vorigen Versuch kein Überzug von Molybdänoxyden ausgeschieden war; ebenso fanden sich im Elektrolyten keine ungelösten Molybdänoxyde vor. Weiterhin war aber auch die Kupferelektrode selbst nicht angegriffen, sodaß man wohl annehmen kann, daß das erhaltene vorzügliche Resultat allein dem Molybdän zuzuschreiben ist.

Nichtsdestoweniger unternahm ich einen Kontrollversuch, bei welchem kein Molybdän in Anwendung kam, sonst aber die gleichen Bedingungen eingehalten wurden.

Bei diesem Versuch hielt sich das kathodische Potential durchweg auf derselben Höhe wie bei dem vorhergegangenen, nämlich auf —0,01 Volt, was sich natürlich dadurch erklärt, daß in beiden Fällen eben ein Kupferpotential gemessen wird, das durch die Anwesenheit von Molybdänverbindungen nicht verändert werden kann. Schon aus diesen Potentialwerten ist zu ersehen, daß der Versuch ohne Molybdän auch in derselben Weise verlaufen sein

muss, wie bei Gegenwart des Molybdäns. Es wurden denn auch aus den angewandten 9 gr. des Dinitrotoluols 7 gr. Nitrotoluidin erhalten.

Aus diesem sehr interessanten Versuch könnte man allerdings den Schluß ziehen, daß zur partiellen Reduktion des Dinitrotoluols 1, 2, 4 die Anwesenheit von Molybdänverbindungen ohne irgend welchen Einfluß auf den Vorgang ist. Betrachtet man aber die Kupferelektrode näher, so zeigt es sich, daß dieselbe kolossal angegriffen wird; in der Nähe des Rührers ist sie fast gelöst, während an der entgegengesetzten Stelle hinter der Tonzelle das in Lösung gegangene Kupfer wieder krystallinisch niedergeschlagen wurde. Es hatte also in diesem Falle das Kupfer als Überträger gedient, indem es in der salzsauren Lösung durch den Nitrokörper leicht zu Kupferchlorür gelöst wurde, aus dem sich stets wieder durch Elektrolyse metallisches Kupfer zurückbildete. Diese Erscheinung war bei dem Versuch mit Molybdän nicht zu beobachten, wie schon angegeben blieb die Elektrode vollkommen intakt. Durch die Gegenwart des Molybdäns wurde demnach zum mindesten der Angriff des Nitrokörpers auf das Kupfer verhindert, woraus folgt, daß es ebenfalls an der Reaktion teilgenommen hat. Allerdings hat das Kupfer die Molybdänlösung auf diesem bestimmten, gerade für die partielle Reduktion geeigneten Potential gehalten. Diese potentialbestimmende Wirkung ist, wie ein Vergleich mit den in schwefelsaurer Lösung ausgeführten Versuchen lehrt, nur in der salzsauren Lösung von dem geschilderten Effekt, in welcher das Kupfer auch in Form von Kuproionen auftreten kann, d. h. also ein Potential $Cu_{met.} \mid Cu^{+}$ aufzutreten vermag, welches glücklicherweise die für die partielle Reduktion passende Grösse hat. Diesem Umstand hat es auch Brand[1]) zu verdanken gehabt, daß

1) Ber. 38, 4006 u. 40, 3324

er bei der elektrolytischen Reduktion von m- Dinitrobenzol in salzsaurer Lösung bei Zusatz von Kupferchlorid an der Kupferkathode eine quantitative Bildung von Nitranilin erhielt. Der Zusatz des Kupfersalzes hatte noch den weiteren Effekt, daß die Stromdichte sehr hoch genommen werden konnte, da sich an der Kathode unter diesen Umständen schwammiges Kupfer abscheidet, das nicht nur leicht reagiert, sondern auch die Oberfläche sehr stark vergrößert.

In einem solchen Falle, wo sich das Potential gezwungener Weise auf derselben Höhe halten muß, ist eine Nebenreaktion so gut wie ausgeschlossen. Es beweist daher auch der glatte Verlauf des letzten Versuches, wie wichtig es ist, daß sich das Potential an der betreffenden Elektrode während des Prozesses konstant hält. Durch geeignete Wahl des Kathodenmaterials dürfte es daher möglich sein, bei manchen Körpern, auch Polynitroverbindungen, eine ganz bestimmte Reduktionsstufe, wobei der Prozeß auf die gleiche Weise wie der Kupferversuch verliefe, leicht herstellen zu können. So hat Elbs beispielsweise durch Verwendung einer Zinkkathode das Nitrobenzol mit guter Ausbeute zum Anilin reduzieren können.

## Potential und Stromausbeutemessungen bei der Reduktion von Molybdänsäure.

Im Folgenden habe ich nun noch einige Reduktionen der Molybdänsäure allein durchgeführt, und zwar, um möglichst die gleichen Bedingungen einzuhalten wie bei den bisherigen Versuchen, in schwefelsaurer- und salzsaurer Lösung am Kupfer sowohl, wie am Platin, auch unter Zusatz von Alkohol.

Der dazu benützte Apparat bestand aus einem Glaszylinder von 200 ccm Inhalt. Die Kathode bildete ein Kupfer- bezw. Platindrahtnetz von ca. 165 qdm Grösse. Die Anode war Platin und ausserdem wurde noch eine eigene Platinelektrode eingeführt, an der das Eigenpotential der Lösung während des Stromdurchganges gemessen werden konnte. Das ganze Elektrolysiergefäß war durch einen Gummipropfen, der vier Bohrungen hatte, verschlossen. Zwei Bohrungen waren für die Elektroden bestimmt. Durch die mittlere weitere Bohrung führte ein gasdichter Rührer mit Quecksilberverschluß. Notwendig ist, daß man die Platinvergleichselektrode ausser dem Bereich der Stromlinien anordnet, da sonst ihr Potential beeinflußt wird. Ich maß das kathodische Potential meistens in Intervallen von 10 Minuten und ausserdem die Stromausbeuten.

## Versuche in schwefelsaurer Lösung.

Die Bedingungen waren bis auf das Kathodenmaterial und den Zusatz von Alkohol überall gleich. Die Kathodenlösung enthielt 4 gr. Molybdänsäure und 8 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Die Stromstärke betrug 0,82 Ampère; $D_{100}$ = 0,5 Ampère. Die Temperatur war 20—25°.

### 1. Kupferelektrode

| Zeit | Eigenpotentiale | Potentiale b. Stromdurchgg. | Stromausbeute | Farbe d. Lösung |
|---|---|---|---|---|
| — St. 0 | — 0,59 V. | — 0,17 V. | | |
| | — 0,57 „ | — 0,17 „ | | |
| | — 0,57 „ | — 0,15 „ | | |
| | — 0,57 „ | — 0,13 „ | 96,6 % | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | — 0,57 V. | — 0,09 V. | | |
| | | — 0,55 „ | — 0,09 „ | | |
| | | — 0,53 „ | — 0,03 „ | | |
| | | — 0,49 „ | + 0,01 „ | | |
| | | — 0,47 „ | + 0,09 „ | | schwarz- |
| | | — 0,43 „ | + 0,11 „ | 90,8 % | braun |
| — | St. 30 | — 0,31 „ | + 0,15 „ | | |
| | | — 0,29 „ | + 0,17 „ | | |
| | | — 0,17 „ | + 0,19 „ | | |
| | | — 0,15 „ | + 0,19 „ | 88,3 % | |
| | | — 0,11 „ | + 0,21 „ | | |
| | | — 0,09 „ | + 0,21 „ | | |
| | | — 0,07 „ | + 0,21 „ | 88,3 % | |
| 1 | „ — | — 0,05 „ | + 0,21 „ | | |
| | | — 0,03 „ | + 0,21 „ | | |
| | | — 0,03 „ | + 0,21 „ | | |
| | | — 0,01 „ | + 0,21 „ | | schwarz- |
| 1 | „ 30 | + 0,01 „ | + 0,21 „ | 84,1 % | braun |
| | | + 0,01 „ | + 0,21 „ | | |
| | | + 0,01 „ | + 0,23 „ | | |
| | | + 0,05 „ | + 0,25 „ | | |
| | | + 0,07 „ | + 0,27 „ | | |
| 2 | „ — | + 0,09 „ | + 0,27 „ | 75,0 % | |
| | | + 0,11 „ | + 0,29 „ | | |
| | | + 0,11 „ | + 0,25 „ | | |
| | | + 0,19 „ | + 0,25 „ | | |
| | | + 0,15 „ | + 0,25 „ | 73,3 % | |
| 2 | „ 30 | + 0,15 „ | + 0,27 „ | | |
| | | + 0,17 „ | + 0,27 „ | | |
| | | + 0,17 „ | + 0,29 „ | | schwarz |
| 3 | „ — | + 0,17 „ | + 0,29 „ | 73,0 % | |

Hier verlief die Reduktion ziemlich regelmäßig, so daß die Potentialreihe stetig ansteigt, ohne irgend welche Sprünge zu zeigen. Die Stromausbeuten sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, gute. Die Elektrolyse wurde nicht fortgesetzt, bis zur Stromausbeute 0, sondern nur soweit, bis Potentiale er-

reicht waren, die in meinen früheren Versuchen eine Rolle spielten. Die Lösung zeigte anfangs eine blaue Farbe, bald darauf war sie braunschwarz und zuletzt schwarz mit einem Stich ins Grüne. Der niedrigst erreichbaren Molybdänstufe dürfte die grüne Farbe eigen sein. In diesem Falle war natürlich noch nicht alle Molybdänsäure soweit reduziert, was schon aus dem Wert der Stromausbeute ersichtlich ist. Während der ganzen Elektrolysendauer schäumte die Lösung.

**2. Kupferelektrode**, Zusatz von 100 ccm Alkohol.

Dieser Versuch unterscheidet sich von dem vorigen nur durch den Alkoholzusatz.

| Zeit | Eigenpotentiale | Potentiale b. Stromdurchgg. | Stromausbeute | Farbe d. Lösung |
|---|---|---|---|---|
| — St. 0 | — 0,85 V. | + 0,13 V. | | |
| | — 0,63 „ | + 0,25 „ | | |
| | — 0,47 „ | + 0,35 „ | | blau |
| | — 0,37 „ | + 0,39 „ | 88,3 % | |
| | — 0,25 „ | + 0,45 „ | | |
| | — 0,19 „ | + 0,49 „ | | |
| — „ 30 | — 0,17 „ | + 0,57 „ | 83 % | braun |
| | — 0,15 „ | + 0,63 „ | 80,8 % | |
| | — 0,17 „ | + 0,59 „ | | |
| 1 „ — | — 0,13 „ | + 0,59 „ | | schwarz- |
| | — 0,11 „ | + 0,57 „ | 78,3 % | braun |
| | — 0,17 „ | + 0,53 „ | | |
| 1 „ 30 | — 0,15 „ | + 0,55 „ | 77,5 % | |
| | — 0,13 „ | + 0,55 „ | | |
| | — 0,15 „ | + 0,59 „ | | |
| | — 0,13 „ | + 0,59 „ | | |
| 2 „ — | — 0,13 „ | + 0,59 „ | 76,6 % | |
| | — 0,13 „ | + 0,63 „ | | schwarz |
| | — 0,09 „ | + 0,65 „ | | |
| 2 „ 30 | — 0,09 „ | + 0,63 „ | | |
| | — 0,05 „ | + 0,61 „ | 75 % | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | — 0,03 V. | + 0,61 V. | schwarz- |
| 3 St. | — | — 0,03 „ | + 0,61 „ | violett |

Hier veranlaßte der Alkohol nicht die sonderbaren Erscheinungen, wie bei früheren Versuchen, wo scheinbar die höheren Temperaturen wesentlich bei den Molybdänoxydausscheidungen mitwirkten. Auffällig gegenüber dem ersten Versuch sind die positiveren Werte der Potentiale bei Stromdurchgang gemessen. Dieselben beginnen schon gar nicht im Negativen und erreichen gegen Schluß eine Höhe von + 0,61 Volt. Weiter sind die Differenzen zwischen Eigenpotential und den Werten, die bei Stromdurchgang gemessen sind, bedeutend größer. So beträgt die Differenz der beiden letzten Werte dieses Versuches 0,58 Volt. Beim vorhergehenden Versuch ist der Unterschied nur 0,12 Volt. Die Farbenabstufungen sind die gleichen. Am Kupfer tritt merkwürdiger Weise, wie schon früher beobachtet, die blaue Färbung auf und zwar hauptsächlich bei Gegenwart von Alkohol.

A. Chilesotti, der im Jahre 1906 über die elektrolytische Reduktion von Molybdänsalzen berichtet, hat am Kupfer keine Versuche ausgeführt, dafür aber am Platin und anderen Metallen. Zum Teil erhielt ich ähnliche Resultate. Das Potential einer grünen Molybdänlösung bestimmte er zu + 0,19 Volt; dasselbe fand ich zu + 0,17 Volt am Kupfer in schwefelsaurer Lösung. Es dürfte aber hiermit das höchste Potential noch nicht erreicht sein, da ich an dieser Stelle noch eine gute Stromausbeute hatte.

**3. Platinelektrode.**

| Zeit | Eigenpotentiale | Potentiale b. Stromdurchgg. | Stromausbeute | Farbe d. Lösung |
|---|---|---|---|---|
| — St. 0 | — 0,79 V. | + 0,17 V. | | |
| | — 0,71 „ | + 0,17 „ | | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | — 0,65 V. | + 0,29 V. | 33,3 % | blau |
| — St. 30 | — 0,63 „ | + 0,29 „ | | |
| | — 0,59 „ | + 0,37 „ | | |
| | — 0,47 „ | + 0,35 „ | | |
| | — 0,25 „ | + 0,39 „ | 30,0 % | braun |
| 1 „ — | — 0,21 „ | + 0,39 „ | | |
| | — 0,19 „ | + 0,41 „ | | |
| | — 0,13 „ | + 0,41 „ | 38,3 % | |
| 1 „ 30 | — 0,13 „ | + 0,41 „ | | schwarz |
| | — 0,13 „ | + 0,39 „ | | |
| | — 0,07 „ | + 0,39 „ | | |
| | — 0,03 „ | + 0,39 „ | | |
| 2 „ — | + 0,07 „ | + 0,41 „ | | |
| | + 0,13 „ | + 0,43 „ | 5,0 % | |
| 2 „ 30 | + 0,13 „ | + 0,41 „ | | |
| | + 0,13 „ | + 0,43 „ | | |
| | + 0,13 „ | + 0,45 „ | | |
| | + 0,13 „ | + 0,43 „ | 0,0 % | olivgrün |
| 3 „ — | + 0,13 „ | + 0,43 „ | | |

Bei diesem Versuch treten zum erstenmale kleine Unregelmäßigkeiten in der Reihe der Eigenpotentiale auf, und zwar an den Stellen, die für meine Versuche wichtig sind. Von — 0,19 steigt das Potential rasch auf — 0,13, hält sich hier während 20 Minuten konstant und steigt dann wieder plötzlich auf — 0,07 Volt. Diese Potentialsprünge sind nicht sehr bedeutend, doch fallen sie in der sonst sehr stetig verlaufenden Reihe auf. Die Stromausbeuten sind keine besonders guten; sie beginnen erst mit 33 % und sind bei dem Potential + 0,13 schon auf 0 herabgesunken. Im Gegensatz hiezu hat Chilesotti am Platin, wenigstens zu Beginn der Elektrolyse bessere Ausbeuten, die auch gegen Schluß regelmäßig abfallen bis auf 0. Die Farbe der Lösung ist etwas anders als am Kupfer. Die Abstufung ist folgende: grün, braun, braunschwarz, olivgrün. Bei diesem Versuch trat aber zu Anfang

auch eine intensive hellblaue Färbung auf, die nur bei sehr niedrigen Stromdichten zu beobachten war. In solchem Falle war auch die Elektrode leicht blau überzogen, aber nur vorübergehend und ohne auf das Potential von Einfluß zu sein. Es ist also ein solcher Ueberzug nicht mit denen zu vergleichen, die früher bei den Versuchen mit Nitrokörpern erhalten wurden, zu dem derselbe hier von selbst nach kurzer Zeit wieder in Lösung geht, während jene mit Metallbürsten förmlich abgekratzt werden mußten. Diesen Versuch wiederholte ich im Folgenden unter Erhöhung der Temperatur und Zusatz von Alkohol.

**4. Platinelektrode,** 100 ccm Alkohol, Temperatur 60°.

Dieser Versuch wurde hauptsächlich deshalb angestellt, um zu sehen, ob bei der Reduktion ohne Gegenwart eines Nitrokörpers sich gleichfalls Molybdänoxyde in höherer Temperatur ausscheiden.

| Zeit | Eigenpotentiale | Potentiale b. Stromdurchgg. | Stromausbeute | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| — St. 0 | — 0,05 V. | + 0,29 V. | | |
| | — 0,49 „ | + 0,29 „ | | |
| | — 0,49 „ | + 0,33 „ | | Lösg. blau |
| | — 0,47 „ | + 0,33 „ | | |
| — „ 30 | — 0,45 „ | + 0,33 „ | — | Wasserstoff! |
| | — 0,39 „ | + 0,35 „ | | |
| | — 0,27 „ | + 0,29 „ | | |
| | — 0,19 „ | + 0,27 „ | | |
| | — 0,19 „ | + 0,35 „ | | |
| | — 0,19 „ | + 0,37 „ | | — Lösg. braun. |
| 1 „ — | — 0,17 „ | + 0,31 „ | | |
| | — 0,17 „ | + 0,35 „ | | |
| | — 0,13 „ | + 0,39 „ | | |
| 1 „ 30 | — 0,11 „ | + 0,37 „ | | Wasserstoff! |
| | — 0,07 „ | + 0,37 „ | — | |
| | + 0,03 „ | + 0,39 „ | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | + 0,03 V. | + 0,39 V. | |
| | + 0,05 „ | + 0,41 „ | |
| 2 St. — | + 0,07 „ | + 0,41 „ | Lösg. olivgrün |

Die Vermutung, daß sich Molybdänoxyde ausscheiden würden bei höherer Temperatur, bestättigte sich auch hier, denn am Schluß des Versuches fand sich als Bodensatz etwa 1 gr. Molybdänsesquioxyd. Es ist auch ein Potentialsprung zu beobachten und zwar in der Nähe des Wasserstoffpotentials von — 0,07 auf — 0,03 Volt.

## Versuche in salzsaurer Lösung.

Es folgen nun noch zwei Versuche in salzsaurer Lösung am Kupfer und am Platin. Die Kathodenlösung enthielt 4 gr. Molybdänsäure und 20 ccm Salzsäure. $D_K$ war 0,5 Ampère und die Temperatur 20 bis 25°.

**1. Kupferelektrode.**

| Zeit | Eigenpotentiale | | Potentiale b. Stromdurchgg. | Stromausbeute | Farbe der Lösung |
|---|---|---|---|---|---|
| — St. 0 | — 0.52 V. | | + 0,28 V. | | |
| | — 0,52 „ | | + 0,38 „ | 75,0% | grün |
| | — 0,48 „ | | + 0,42 „ | | |
| | — 0,46 „ | D | + 0,42 „ | | |
| | — 0,24 „ | + 0,22 | + 0,44 „ | 23,3% | |
| | + 0,02 „ | + 0,26 | + 0,44 „ | | |
| 1 „ — | + 0,06 „ | | + 0,44 „ | | |
| | + 0,06 „ | | + 0,46 „ | | |
| | + 0,08 „ | | + 0,46 „ | 21,6% | |
| | + 0,12 „ | | + 0,46 „ | | |
| | + 0,12 „ | | + 0,50 „ | 37,5% | |
| | + 0,14 „ | | + 0,50 „ | | |
| 2 „ — | + 0,16 „ | | + 0,50 „ | | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | + 0,16 V. | + 0,50 V. | 38,3 % | |
| | + 0,18 „ | + 0,50 „ | | |
| | + 0,20 „ | + 0,50 „ | | schwarz |
| | + 0,22 „ | + 0,50 „ | | |
| 3 St. — | + 0,22 „ | + 0,50 „ | | |
| | + 0,24 „ | + 0,50 „ | 3,3 % | |
| | + 0,24 „ | + 0,50 „ | | |
| | + 0,26 „ | + 0,50 „ | | |
| | + 0,28 „ | + 0,50 „ | | |
| 4 „ — | + 0,28 „ | + 0,50 „ | 0,0 % | olivgrün |

Die Reihe der Eigenpotentiale beginnt hier mit — 0,52 Volt, steigt in der ersten halben Stunde sehr langsam, um aber dann in den nächsten 10 Minuten einen Sprung von 0,22 Volt und sofort wieder einen solchen von 0,26 Volt zu machen. Von da ab steigt das Potential wieder regelmäßig, und zwar wurde nach 4 Stunden Elektrolysendauer bei der Stromausbeute 0 ein Potential von + 0,28 Volt erreicht. Die Stromausbeute ist bei diesem Versuch nicht besonders gut. Sie setzt ein mit 75 %, fällt aber nach 40 Minuten auf 23 %, nach weiteren 20 Minuten sogar auf 21,6 %, um sich dann langsam wieder auf 38,3 % zu erheben, und dann gegen Schluß auf 0 abzufallen. Eine solche Stromausbeutekurve erhielt Chilesotti auch bei zwei Versuchen; im übrigen waren aber seine Ausbeuten ebenfalls gute, mit einer regelmäßig verlaufenden, allmählich abfallenden Kurve.

**2. Platinelektrode.**

| Zeit | Eigenpotentiale | Potentiale b. Stromdurchgg. | Stromausbeute | Farbe der Lösung |
|---|---|---|---|---|
| — St. 0 | — 0,71 V. | + 0,35 V. | | |
| | — 0,69 „ | + 0,41 „ | 15,0 % | grünlich |
| | — 0,67 „ | + 0,45 „ | | Elektrode |
| | — 0,63 „ | + 0,53 „ | 10,0 % | blau beschlag. |
| 1 „ — | — 0,63 „ | + 0,55 „ | 8,3 % | rotgelb |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | — 0,59 V. | | + 0,55 V. | | |
| | — 0,55 „ | | + 0,53 „ | | |
| | — 0,53 „ | | + 0,53 „ | | |
| | — 0,51 „ | D = 0,34 | + 0,57 „ | 0,0% | Beschlag |
| 2 „ — | — 0,17 „ | | + 0,55 „ | | verschwindet |
| | — 0,17 „ | | + 0,35 „ | | |
| | — 0,09 „ | | + 0,47 „ | 0,0% | |
| | — 0,07 „ | | + 0,47 „ | | |
| | — 0,01 „ | | + 0,51 „ | 1,6% | |
| 3 „ — | + 0,01 „ | | + 0,55 „ | 8,3% | |
| | + 0,03 „ | | + 0,51 „ | 18,3% | |
| 4 „ — | + 0,03 „ | | + 0,45 „ | 38,3% | braun. |
| | + 0,05 „ | | + 0,47 „ | | |
| | + 0,09 „ | | + 0,47 „ | 30,0% | |
| | + 0,11 „ | | + 0,47 „ | | |
| | + 0,15 „ | | + 0,53 „ | 33,3% | |
| 5 „ — | + 0,19 „ | | + 0,55 „ | 0,0% | olivgrün |

Dieser Versuch zeigt die merkwürdigsten Ergebnisse, was sowohl die Potentiale anlangt, als auch die Stromausbeuten. Die Reihe beginnt mit — 0,71 Volt bei einer verhältnißmäßig schlechten Stromausnützung von 15 %, wächst sehr stetig und erreicht nach 2 Stunden bei 0 % Stromausbeute das Potential — 0,51, macht hier nun einen kolossalen Sprung auf — 0,17, steigt von nun an wieder regelmäßig und erreicht gegen Schluß den Wert + 0,19 Volt. Die Stromausbeute ist natürlich, nachdem die Reduktion wieder regelmäßig verlief, wieder besser und erreicht noch als Höchstwert 38 %, um dann auf 0 abzufallen.

Die Farbe der salzsauren Lösung ist auch am Platin eine etwas andere. Die hellgrüne Stufe tritt zu Beginn auch auf, desgleichen beschlägt sich die Elektrode blau. Ein solcher Beschlag war nur am Platin zu beobachten. Derselbe löste sich langsam und war nach etwa 2 Stunden verschwunden. Nach der gleichen Zeit trat aber auch der oben schon er-

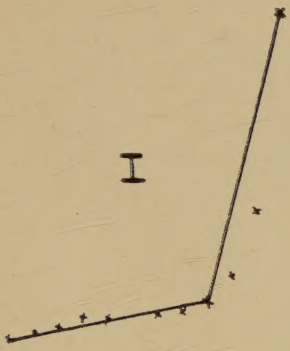
wähnte Potentialsprung ein. Zweifellos hängen nun diese beiden Erscheinungen miteinander zusammen; das beweist schon das Verharren des bei Stromdurchgang gemessenen Potentials auf + 0,63 Volt während etwa einer Stunde. Es wirkte daher der obige blaue Beschlag als Diaphragma und der Reduktionsprozeß konnte erst nach dessen Verschwinden wieder den normalen Verlauf nehmen.

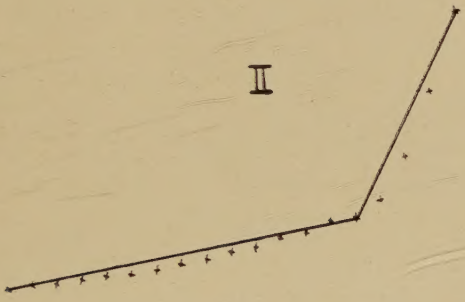
Chilesotti hat auch derartige gelbe und blaue Beschläge auf der Platinkathode beobachtet; er hat sich aber darüber nur dahin geäussert, daß dieselben wohl einen ungünstigen Einfluß auf die Reduktion haben.

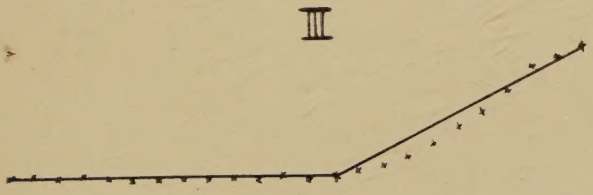
Wie unter den Bemerkungen in den Tabellen angegeben ist, trat am Schluß der Elektrolyse stets eine olivgrüne Färbung auf. Chilesotti ist der Meinung, daß diese Farbe der dreiwertigen Molybdänstufe eigen ist. Diese Annahme kann nicht richtig sein, denn sonst müßte diese Farbe schon früher und nicht erst gegen Schluß der Elektrolyse erreicht werden, wo schon starke Wasserstoffentwicklung auftritt. Auch bei der elektrolytischen Reduktion der Molybdänsäurelösungen ohne Luftabschluß erreicht man schon diese grüne Farbe. Sie verschwindet aber nach Stromunterbrechung an der Luft bald und es tritt an ihre Stelle die schwarzbraune bezw. braunrote Färbung. Chilesotti hat durch Titration mit Kaliumpermanganat konstatiert, daß nach dem Verschwinden dieser olivgrünen Farbe die Oxydation nicht wesentlich vorgeschritten ist. Den gleichen Befund machte ich gelegentlich einer Messung, die eingangs der Arbeit erwähnt ist. Ich elektrolysierte nämlich eine Molybdänsäurelösung bei Luftzutritt bis zur starken Wasserstoffentwicklung und stellte dann möglichst rasch das Potential dieser Lösung fest. Dabei fand ich den Wert + 0,02 Volt. Die Lösung verfärbte sich aber sehr bald und zeigte am nächsten Tag das Potential

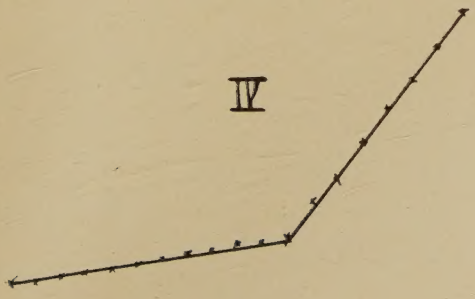
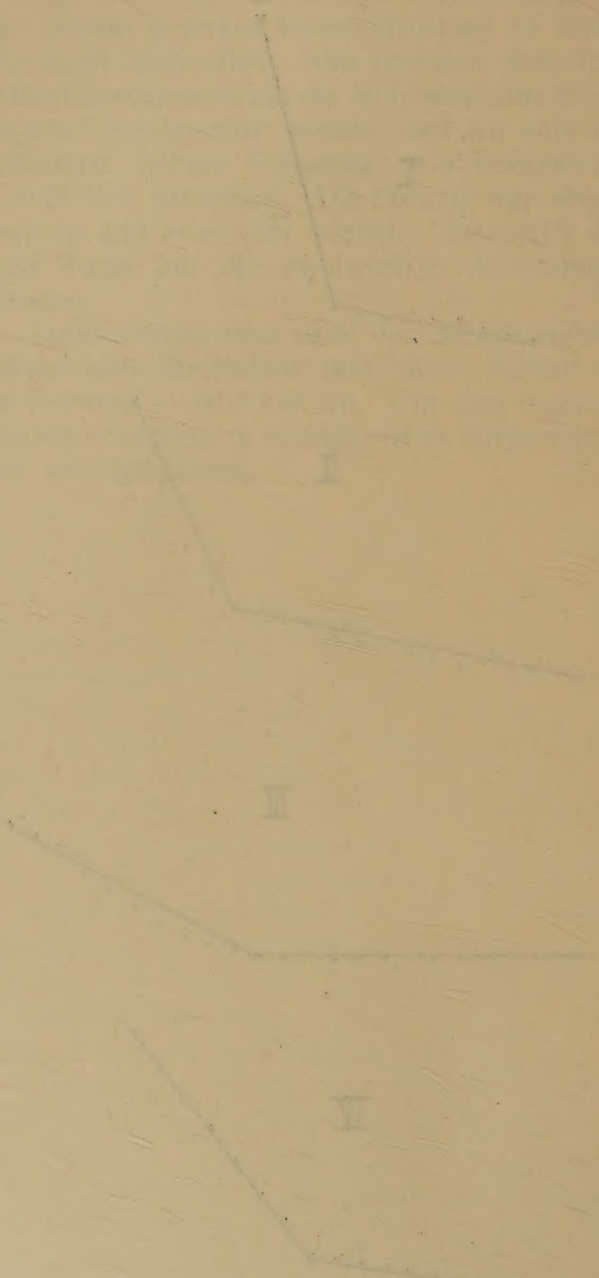
— 0,02 Volt; eine wesentliche Oxydation ist, wie aus diesem geringen Potentialanstieg zu ersehen, also nicht eingetreten. Nun sind aber diese letzten Reduktionsversuche mit der Molybdänsäure bei Luftabschluß durchgeführt worden und ich habe dabei bedeutend höhere Potentiale wie beispielsweise + 0,28 Volt gemessen. Die Lösung war ebenfalls olivgrün und zwar sehr intensiv. Demnach dürfte diese Farbe nur die zweiwertige Molybdänstufe besitzen.

Luftbeständig sind wohl nur die Lösungen des dreiwertigen Molybdäns und ihnen kommt etwa das Potential — 0,02 Volt zu. Um eine tiefere Reduktion erreichen zu können, ist es notwendig, die Luft auszuschliessen.


I


II


III


IV